Untersuchungen über Hexahydrotriphenylmethan und Dichlortetraphenylaethan.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ROBERT VON ESCHER

AUS ZÜRICH.

ZÜRICH 1911.

Druck von J. LEEMANN vorm. J. Schabelitz.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0165

Untersuchungen über Hexahydrotriphenylmethan und Dichlortetraphenylaethan.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ROBERT VON ESCHER

AUS ZÜRICH.

ZÜRICH 1911.

Druck von J. LEEMANN vorm. J. Schabelitz.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *R. Nietzki* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 30. Januar 1911.

Prof. Dr. **John Meier,** Dekan.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Winter 1908 bis Frühjahr 1910 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, hiermit meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Privatdozent Dr. **Julius Schmidlin,**

auf dessen Anregung diese Untersuchung ausgeführt wurde, meinen aufrichtigen und bleibenden Dank auszusprechen für die stete Anregung und die reichliche Unterstützung, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit jederzeit zuteil werden liess.

Auch Herrn Prof. Dr. **R. Willstaetter** sage ich meinen herzlichsten Dank für das meinen Studien entgegengebrachte Wohlwollen.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet!

Curriculum vitae.

Ich, Robert Friedrich Heinrich von Escher aus Zürich, wurde am 4. Januar 1883 als Sohn von Oskar von Escher in Triest (Oesterreich) geboren. Ich besuchte daselbst die ersten vier Klassen des k. k. Staatsgymnasiums und beendigte meine Mittelschulstudien an der realistischen Abteilung der Kantonsschule in Schaffhausen, wo ich im September 1903 die Maturitätsprüfung bestand. Hierauf studierte ich sieben Semester an der chemisch-technischen Abteilung des eidgenössischen Polytechnikums und arbeitete sodann während vier Semestern an vorliegender Promotionsarbeit, welche ich auf Anregung von Herrn Privatdozent Dr. *J. Schmidlin* ausführte.

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil.

Seite

I. Hexahydrotriphenylmethan.

Hexahydrotriphenylcarbinol 1
Hexahydrotriphenylmethan 5
Hexahydromalachitgrün 5

II. Dichlortetraphenylaethan.

Triphenylmethyl und Hexaphenylaethan 9
Triphenylmethyl 9
Farbloses und farbiges Triphenylmethyl 11
Das chinoide Problem 12
Isomerisation oder Dissociation 16
Hexaphenylaethan 18
Dichlortetraphenylaethan 24
Erschöpfend phenylierte Halogenaethane 24
Symmetrisches Dichlortetraphenylaethan 26
Die Konstitution der beiden Benzpinakoline 30
Annomalien bei den Polyphenylaethanen 32

Experimenteller Teil.

I. Hexahydrotriphenylmethan.

Hexahydrotriphenylcarbinol 37
Darstellung von Bromcyclohexan 37
Darstellung von Hexahydrobenzoësäure 37
Darstellung des Hexahydrobenzoësäureaethylesters 38
Darstellung des Hexahydrotriphenylcarbinols 39
Versuch zur Darstellung des Hexahydrotriphenylcarbinols aus käuflicher Hexahydrobenzoësäure 41
Abgekürztes Verfahren zur Darstellung von Hexahydrobenzoësäureaethylester mittels Chlorkohlensäureester 41
Darstellung von Diphenylcyclohexylidenmethan 41

Seite

Umwandlungsprodukte des Hexahydrotriphenylcarbinols.

Hexahydrotriphenylmethan 43
Darstellung durch Reduktion des Carbinols mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 43
Darstellung durch Reduktion des Carbinols mit metallischem Natrium und Amylalkohol 44
Weitere Reduktionsversuche des Hexahydrotriphenylcarbinols . 45
Versuch zur Darstellung von Hexahydrotetratriphenylmethan aus Triphenylchlormethan und Cyclohexylmagnesiumbromid 45
Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cyclohexan in Tetrachlorkohlenstoff 46
Versuch zur Darstellung von Hexahydrotriphenylchlormethan . 47
Einwirkung von Cyclohexylmagnesiumbromid auf Benzophenonchlorid 47
Abspaltung von Wasser aus dem Hexahydrotriphenylcarbinol 49
Bildung von Diphenylcyclohexylidenmethan 49
Einwirkung von Jodwasserstoff auf Hexahydrotriphenylcarbinol 49
Einwirkung von Eisessig auf Hexahydrotriphenycarbinol . . 50
Reduktionsversuch des Carbinols mit Juckstaub und Eisessig 50
Kondensationsversuch mit Hexahydrotriphenylcarbinol und Anilin 51
Diphenylcyclohexylidenmethan 51
Reduktionsversuch des Diphenylcyclohexylidenmethans mit Platinschwarz 52
Einwirkung von Brom auf Diphenylcyclohexylidenmethan . . 52
Addition von Chlorwasserstoffsäure an Diphenylcyclohexylidenmethan 53
Chlorcyclohexyldiphenylmethan 53
Abspaltung von Salzsäure im Chlorcyclohexyldiphenylmethan 53
Addition von Bromwasserstoffsäure an Diphenylcyclohexylidenmethan 54
Bromcyclohexyldiphenylmethan 54

Hexahydromalachitgrün.

p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol 55
Kondensation von p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol mit Dimethylanilin 56
Hexahydroleukomalachitgrün 56
Kondensationsversuch von p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol und salzsaurem Dimethylanilinoxyd 57
Einwirkung von p-Dimethylaminophenylmagnesiumjodid und -bromid auf Hexahydrobenzoësäureaethylester. 59
Versuche zur Darstellung des Hexahydromalachitgrüns . . . 59

Seite

Versuch zur Oxydation der Leukobase mit Bleisuperoxyd in Eisessiglösung 60
Versuch zur Oxydation der Leukobase mit Kalminpermanganat 61
Versuch zur Oxydation der Leukobase mit Kalminpermanganat in schwefelsaurer Lösung 62
Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Leukobase . . 63
Einwirkung von Sulfomonopersäure auf die Leukobase . . 63
Darstellung von Hexahydroleukomalachitgründioxyd 63
Einwirkung von Phosphormonopersäure auf die Leukobase . 66
Versuch zur Oxydation der Leukobase mittels Ozon . . . 66
Darstellung von p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinol 67
Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinol 68
p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinolchlorid . . . 68
Abspaltung von Salzsäure in Carbinolchlorid 69
Kondensationsversuch von p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinol mit Phenol 70

II. Dichlortetraphenylaethan, das Chlorid des α-Benzpinakolins.

Darstellung von Dichlortetraphenylaethan 71
Einwirkung von molekularem Silber auf Benzophenonchlorid 71
Darstellung von molekularem Silber 72
Darstellung von symmetrischem Dichlortetraphenylaethan . . 72
Kristallbenzolverbindung des Dichlortetraphenylaethans . . . 75
Reaktionen des Dichlortetraphenylaethans 76
Umwandlung des Dichlortetraphenylaethans in α-Benzpinakolin 76
Umlagerung von α-Benzpinakolin in β-Benzpinakolin . . . 77
Einwirkung von konzentrierter Kalilauge auf das Dichlortetraphenylaethan 78
Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dichlortetraphenylaethan 79
Einwirkung von Silberacetat auf Dichlortetraphenylaethan . . 79
Destillation des Dichlortetraphenylaethans im Vacuum . . . 81
Einwirkung von metallischem Silber auf Dichlortetraphenylaethan 81
Einwirkung von Magnesium auf Benzophenonchlorid . . . 82
Einwirkung von Eisessig auf Dichlortetraphenylaethan . . . 83
Darstellung des Monochlorides 83
Versuch zur Halogenabspaltung im Monochlorid 85
Darstellung von Diphenylphenanthren durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Monochlorid 85

Seite

Versuche zur erschöpfenden Phenylierung des Dichlortetraphenylaethans.

Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf Dichlortetraphenylaethan 86
Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Dichlortetraphenylaethan 87
Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Dichlortretraphenylaethan 88
Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf p-Benzoyltriphenylmethan 89
Einwirkung von Chlorbenzol auf Magnesium 90
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dichlortetraphenylaethan 91
Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dichlortetraphenylaethan 93
9,10-Diphenylphenanthren aus Phenanthrenchinon 95
Einwirkung von Phenol auf Dichlortetraphenylaethan . . . 96
Kondensationsversuch mit Dichlortetraphenylaethan und Anilin 98
Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Dichlortetraphenylaethan 98
Einwirkung von Anilin auf Dichlortetraphenylaethan . . . 98
Einwirkung von Kohlensäure auf Monobromanthracen . . . 99

Theoretischer Teil.

I. Hexahydrotriphenylmethan.

Erstes Kapitel.

Hexahydrotriphenylcarbinol.

Die wichtige Rolle, welche das Triphenylmethan und seine Abkömmlinge in der theoretischen Chemie spielen, war die Veranlassung für die vorliegenden Studien mit Triphenylmethanabkömmlingen, deren einer Benzolkern sechsfach hydriert ist. Die modernen Hydrierungsmethoden von *Fokin-Willstaetter* und *Ipatiew* haben auf Triphenylmethanderivate noch keine Anwendung gefunden. Dagegen hat *M. Godchot* [1]) kürzlich bei der Hydrierung des Triphenyl-methans nach *Sabatier* und *Senderens* ein Dodekahydro- und ein Oktadekahydrotriphenylmethan erhalten. Diese Methoden hatten für mich kein Interesse, weil ich nicht eine totale, sondern eine bloss partielle Hydrierung anstrebte. Die direkte Synthese aus Cyclohexanderivaten wurde deshalb vorgezogen.

Sabatier und *Mailhe* [2]) haben schon versucht, Monocyclohexyldiphenylcarbinol, Dicyclohexylphenylcarbinol und Tri-

[1]) *M. Godchot,* Compt. rend. 147, 1057 (1908).

[2]) Compt. rend. 139, 343 (1904).

cyclohexylcarbinol darzustellen. Diese Versuche scheiterten infolge einer eigentümlichen Zersetzlichkeit der Magnesiumverbindung des Cyclohexylhalogenides, welches bei Gegenwart von Ketonen in Cyclohexen übergeht.

$$C_6H_{11}MgCl + (C_6H_5)_2CO = C_6H_{10} + (C_6H_5)_2CH(OMgCl).$$

So erhielten *Sabatier* und *Mailhe* [1]) bei Anwendung von Benzophenon, Benzhydrol, und ebenso wurde das Dicyclohexylketon reduziert. Bei den Ketonen ist es also die leichte Reduzierbarkeit, welche sie für die angeführte Reaktion unbrauchbar macht. Beim Michlersehen Keton speziell habe ich festgestellt, dass sich bei der Einwirkung der Magnesiumverbindung des Bromcyclohexans ein tief gefärbtes Additionsprodukt bildet, das, nach dem Zersetzen mit Säure, wieder unverändertes Keton abscheidet. Aehnliche Erscheinungen haben *Freund* und *Mayer* [2]) auch bei aliphatischen Grignardschen Verbindungen konstatiert, während Phenylmagnesiumbromid, nach Versuchen von *F. Sachs* und *L. Sachs* [3]) mit Michlerschem Keton in normaler Weise Malachitgrün bildet. Ebenso ist die Magnesiumverbindung des Bromcyclohexans nach meinen Versuchen nicht mit Benzoylchlorid in Reaktion zu bringen, dagegen reagiert sie mit Aldehyden, wie *Sabatier* und *Mailhe* [4]) gezeigt haben, in normaler Weise, und ich habe festgestellt, dass auch der Dimethyl-p-aminobenzaldehyd das gewünschte Carbinol liefert. *M. Godchot* [5]) hat kürzlich durch Einwirkung von 2 Molekülen Cyclohexylmagnesiumbromid auf Benzoësäureaethylester das Dodekahydrotriphenylcarbinol erhalten.

Das Hexahydrotriphenylcarbinol, das sich aus den angeführten Gründen aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Benzophenon nicht erhalten lässt, kann man darstellen aus

[1]) Loc. cit.
[2]) Ber. 39, 1118 (1906).
[3]) Ber. 37, 3090 (1904).
[4]) Compt. rend. 139, 343 (1904).
[5]) Compt. rend. 149, 1137 (1909).

Phenylmagnesiumbromid und Hexahydrobenzoësäureaethylester.

$$C_6H_{11}COOC_2H_5 + 2C_6H_5MgBr = C_6H_{11}C(OMgBr)(C_6H_5)_2$$
$$C_6H_{11}C(OMgBr)(C_6H_5)_2 + HCl = C_6H_{11}\cdot C(OH)(C_6H_5)_2 + MgBrCl.$$

C. Hell und *A. Schaal*[1]) hatten schon vor mir versucht, auf demselben Wege dieses Carbinol darzustellen; sie erhielten aber bloss ein Oel, das nicht analysiert werden konnte. Beim Destillieren verwandelte sich dieses Oel unter Wasserverlust in das ungesättigte Diphenylcyclohexylidenmethan.

$$C_6H_{11}C(OH)(C_6H_5)_2 = C_6H_{10}:C(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Ich verfolgte nun am Beispiel dieses Hexahydrotriphenylcarbinols zunächst die wichtigsten typischen Reaktionen des Triphenylcarbinols und fand, dass sich das Hexahydrotriphenylcarbinol ebenfalls mit konzentrierter Schwefelsäure verändert, indem es sich sehr langsam auflöst, aber zum Unterschied von Triphenylcarbinol dabei gelbbraun gefärbte Lösungen bildet, aus denen das Hexahydrotriphenylcarbinol durch Wasserzusatz nicht mehr abgeschieden werden kann. Da das Hexahydrotriphenylcarbinol äusserst leicht Wasser abspaltet, so lässt sich annehmen, dass es beim Uebergiessen mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst in das Diphenylcyclohexylidenmethan übergeht, welches dann unter Bildung von Sulfosäuren langsam mit gelbbrauner Farbe in Lösung geht. Die ausserordentlich leichte Beweglichkeit der Hydroxylgruppen im Triphenylcarbinol findet sich auch beim hexahydrierten Triphenylcarbinol wieder. Es gelang mir aber nicht, durch Einwirkung von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure ein Halogenid des Hexahydrotriphenylcarbinols zu erhalten. Selbst unter den gelindesten Bedingungen, bei Einwirkung von Halogenwasserstoff in der Kälte, findet sofortige Bildung von Diphenylcyclohexylidenmethan statt und, falls sich das Chlorid des hexahydrierten Carbinols über-

[1]) Ber. 40, 4162 (1907).

haupt gebildet hätte, so muss es äusserst unbeständig sein und sofort unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in Diphenyl-cyclohexylidenmethan übergegangen sein.

$$C_6H_{11}C \cdot Cl(C_6H_5)_2 = C_6H_{10} : C(C_6H_5)_2 + HCl.$$

Leitet man dagegen in eine kochende Benzollösung von Hexahydrotriphenylcarbinol einen Strom von trockenem Salzsäuregas ein, so erhält man ein gut kristallisierendes, beständiges Chlorderivat, das man auch durch Erhitzen von Diphenylcyclohexylidenmethan mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im Rohre darstellen kann. Dieses Chlorid ist, dieser Reaktion zufolge, das Isomere des Hexahydrotriphenylcarbinolchlorides und enthält das Chloratom im Kern des Hexahydrobenzols. Es ist demnach Chlorcyclohexyldiphenylmethan, welches das Chlor, im Gegensatz zum vorhin erwähnten isomeren Carbinolchlorid, sehr fest gebunden enthält.

$$C_6H_{10} = C(C_6H_5)_2 + HCl = (C_6H_{10} \cdot Cl)CH(C_6H_5)_2.$$

In ganz derselben Weise wurde das entsprechende Bromcyclohexyldiphenylmethan dargestellt. Wie ersichtlich, war eine Analogie dieses Chlorcyclohexyldiphenylmethans mit dem Triphenylchlormethan nicht zu erwarten und deshalb wurde auch kein Versuch unternommen, das Halogen mittels Metallen abzuspalten, um einen, dem Triphenylmethyl ähnlichen Körper zu erhalten.

Wie äusserst leicht die Wasserabspaltung beim Hexahydrotriphenylcarbinol stattfindet, zeigt sich aus Versuchen, bei denen ich mit geringen Mengen Chlorkohlensäureaethylester verunreinigten Hexahydrobenzoësäureaethylester zur Synthese verwendete. Ich erhielt in diesem Falle ausschliesslich das Wasserabspaltungsprodukt Diphenylcyclohexylidenmethan. Ich konnte aus diesem Grunde den abgekürzten Weg zur Synthese des Hexahydrobenzoësäureesters aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Chlorkohlensäureaethylester nicht verfolgen, da der Hexahydrobenzoësäureaethylester immer noch geringe Mengen von Chlorkohlensäureester enthielt.

$$(C_6H_{11})MgBr + ClCOOC_2H_5 = (C_6H_{11})COO(C_2H_5) + MgBrCl.$$

Zweites Kapitel.

Hexahydrotriphenylmethan.

Den vorher beschriebenen Versuchen zufolge ist es nicht möglich, das Hexahydrotriphenylcarbinol mit Zink und Eisessig oder mit Mineralsäuren und Metallen zu reduzieren, da hierbei stets Wasserabspaltung stattfindet und der ungesättigte, schwer reduzierbare Kohlenwasserstoff, Diphenylcyclohexylidenmethan entsteht. Dieser Kohlenwasserstoff lässt sich nicht nach der Methode von *Fokin-Willstaetter* mit Platinschwarz und Wasserstoff reduzieren, dagegen gelingt die Anlagerung von Wasserstoff durch Erhitzen mit Jodwasserstoff im Rohr oder mittels Natrium und Amylalkohol. Das Diphenylcyclohexylidenmethan gibt demnach nur beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, dagegen nicht mit Jodwasserstoff Halogenanlagerungsprodukte, indem das intermediär entstehende Produkt der Anlagerung von Jodwasserstoff sofort zum Hexahydrotriphenylmethan reduziert wird. Das Hexahydrotriphenylcarbinol lässt sich auch direkt mit Jodwasserstoff und Phosphor oder mit Natrium und Amylalkohol zum Hexahydrotriphenylmethan reduzieren. Dieser sehr beständige, gut kristallisierende Kohlenwasserstoff bleibt nach dem Uebergiessen mit konzentrierter Schwefelsäure vollkommen unlöslich und farblos, wie dies auch beim Triphenylmethan [1]) der Fall ist.

Drittes Kapitel.

Hexahydromalachitgrün.

Es sollte versucht werden, Triphenylmethanfarbstoffe zu erhalten, in denen ein Benzolkern durch Hexahydrobenzol ersetzt ist. Als geeignetes Beispiel erschien mir das Hexahydromalachitgrün. Ich hoffte, durch Einwirkung von Cyclohexylmagnesiumbromid auf das Michlersche Keton direkt

[1]) *F. Ullmann,* Ber. 35, 1811 (1902).

zur gewünschten Farbbase zu gelangen. Es entstanden jedoch dabei tiefblau gefärbte Additionsprodukte, die nach dem Zersetzen mit Säure wieder unverändertes Keton abschieden. Aehnliche Erscheinungen haben *Freund* und *Mayer*[1]) auch bei aliphatischen Grignardschen Reaktionen konstatiert, während Phenylmagnesiumbromid, nach den Versuchen von *F. Sachs* und *L. Sachs*,[2]) mit Michlerschem Keton Malachitgrün bildet. Es ist kürzlich *A. Wahl* und *A. Meyer*[3]) gelungen, durch mehrtägiges Kochen von Michlerschem Keton mit Cyclohexylmagnesiumbromid in äusserst geringer Menge einen Körper zu erhalten, den diese Forscher für das Anhydrid des Hexahydromalachitgrüns ansehen, von der Formel:

$$C_6H_{10} = C\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

Die Eigenschaften dieser Substanz zeigen eine auffallende Uebereinstimmung mit denen des Hexahydroleukomalachitgrüns. Sie färbt sich mit Eisessig und Bleisuperoxyd äusserst intensiv blau. Eine ähnliche Reaktion zeigt nach meinen Versuchen auch das Hexahydroleukomalachitgrün. Allerdings ist die Blaufärbung von viel geringerer Intensität und ausserdem ist sie unbeständig. Der Schmelzpunkt des Hexahydroleukomalachitgrüns ist 149°, *Wahl* und *Meyer* geben für ihren Körper 144—145° an. Durch Vornahme einer Schmelzpunktmischprobe wurde jedoch sicher erwiesen, dass die von *Wahl* und *Meyer* erhaltene Substanz von Hexahydroleukomalachitgrün verschieden ist.

Mit dem Problem des Ersatzes des Benzolringes durch den Hexahydrobenzolring im Malachitgrün haben sich auch bereits *Zelinsky* und *Gutt*[4]) beschäftigt, indem sie durch Kondensation von Hexahydrobenzaldehyd mit Dimethylanilin

[1]) Ber. 39, 1118 (1906).
[2]) Ber. 37, 3090 (1904).
[3]) Bull. soc. chim. (4) 7, 28 (1910).
[4]) Ber. 40, 3052 (1907).

das Hexahydroleukomalachitgrün darstellten. Der Farbstoff konnte jedoch aus der Leukobase weder mittels Bleisuperoxydpaste, noch mit anderen Oxydationsmitteln in irgend welcher greifbaren Menge erhalten werden. Es entstehen nur Spuren eines graulich-blauen Pulvers.

Zelinsky und *Gutt* glauben, „dass dieses negative Resultat nicht beweise, dass auch durch fernere Arbeiten die Existenzmöglichkeit von deutlich ausgeprägten Farbstoffen in der Hexahydroaromatischen Reihe nicht erwiesen werden könne".

Ich habe zunächst, da der Hexahydrobenzaldehyd sehr schwer zugänglich ist, zur Darstellung des Hexahydroleukomalachitgrüns eine bequemere, ausgiebige Methode ausgearbeitet. Cyclohexylmagnesiumbromid wurde mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in Reaktion gebracht und es wurde dabei p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol erhalten:

$$C_6H_{11}MgBr + (CH_3)_2NC_6H_4COH =$$
$$= N(CH_3)_2C_6H_4CH(OMgBr)C_6H_{11}.$$

Dieses Carbinol lässt sich sodann mit sehr guter Ausbeute mit Dimethylanilin zum Hexahydroleukomalachitgrün kondensieren.

Ich habe unter Einhaltung verschiedener Versuchsbedingungen mittels Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd und Kaliumpermanganat, in Essigsäure- als auch in Mineralsäurelösung versucht, die Leukobase des Hexahydromalachitgrüns zu oxydieren. Dabei zeigte es sich, dass, trotz der Anwendung von überschüssigem Oxydationsmittel, der grösste Teil der Leukobase unverändert zurückerhalten wurde. Unter den Oxydationsprodukten, die offenbar viel weitergehend durch Oxydation abgebaut worden waren, wie gewünscht wurde, konnte ich keine kristallisierbare Substanz erhalten, sondern es wurden nur gelbbraun gefärbte Harze gewonnen. Die Oxydation verläuft demgemäss nicht einheitlich, also nicht analog wie beim Leukomalachitgrün. Es hat sich indessen dennoch gezeigt, dass intermediär, wenn auch nur in geringer Menge und

nur unter ganz bestimmten Bedingungen, ein blauer Farbstoff entsteht, der aber unbeständig ist. Löst man etwas Hexahydroleukomalachitgrünbase in Eisessig und versetzt mit wenig Bleisuperoxyd, so tritt eine tiefblaue Färbung auf mit stark violettem Stich. Die Farbe verschwindet bald wieder, sie geht über in eine braunviolette Nuance. Ganz dieselben Farbenerscheinungen beobachtet man auch beim gelinden Oxydieren der Leukobase mit Ozon. Man könnte versucht sein, die erwähnte Blaufärbung auf eine Bildung von Methylviolett zurückzuführen, indem man annehmen könnte, dass aus der Leukobase durch Oxydationsmittel etwas Dimethylanilin abgespalten und zum Methylviolett oxydiert wird. Diese Möglichkeit ist jedoch ausgeschlossen, da Dimethylanilin unter den vorerwähnten Bedingungen mit Eisessig und Bleisuperoxyd kein Methylviolett, sondern nur unbeständige, grüne Lösungen bildet, herrührend von dem merichinoiden Oxydationsprodukt[1]) des Tetramethylbenzidins.

Anderseits bestand die Möglichkeit, dass durch geringe Beimengungen von Dimethylaminobenzaldehyd, der als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinols gedient hat, beim nachherigen Kondensieren mit Dimethylanilin etwas Leukokristallviolett gebildet wurde. Die erhaltene Blaufärbung könnte demzufolge von geringen Beimengungen dieses Leukokristallvioletts herrühren und tatsächlich zeigt auch das Rohprodukt der Leukobase beim längeren Liegen an der Luft grünlich-blaue Färbungen. Durch oft wiederholtes Umkristallisieren wurde die Leukobase jedoch bleibend in rein farblosem Zustande erhalten und sie zeigte dennoch in unverändertem Masse die charakteristische Blaufärbung. Die Beobachtung des Absorptionsspektrums zeigte deutliche Verschiedenheit vom Spektrum des Kristallvioletts und des Malachitgrüns.

Es war ursprünglich beabsichtigt, diese Untersuchungen auch auf das Hexahydrobenzaurin zu übertragen, und ich

[1]) *Willstaetter* und *Piccard,* Ber. 41, 3250 (1908).

habe zu diesem Zwecke aus Anisaldehyd und Cyclohexylmagnesiumbromid das p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinol dargestellt. Die Kondensation dieses Körpers mit Phenol begegnete aber derartigen Schwierigkeiten, dass ich von einer weiteren Bearbeitung dieses Gebietes absehen musste.

II. Dichlortetraphenylaethan.

Erstes Kapitel.

Triphenylmethyl und Hexaphenylaethan.

Triphenylmethyl.

Die Würtzsche Reaktion gestattet, in der Fettreihe beliebige Kohlenwasserstoffradikale miteinander zu verknüpfen, und zwar geschieht dies durch Abspaltung von Halogen aus den entsprechenden Halogenalkylen mittels Natrium, Silber oder anderen reaktionsfähigen Metallen. *Fittig* hat derartige Synthesen auch zur Vereinigung aromatischer Reste verwendet. Diese allgemeine Synthese schien unbeschränkter Ausdehnung fähig, bis *Gomberg* im Jahre 1902, bei dem Versuche zwei Kohlenwasserstoffreste des Triphenylmethans miteinander zum Hexaphenylaethan zu verbinden, einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von ganz unerwarteten Eigenschaften erhielt. Der neue Kohlenwasserstoff ist gelb gefärbt und verbindet sich äusserst leicht mit Sauerstoff, mit den Halogenen [1]) und mit Chinon [2]) und Phenol. Ausserdem bildet der Kohlenwasserstoff labile Molekularverbindungen mit

[1]) *Gomberg*, Ber. 33, 3150 (1900).
[2]) *Schmidlin, Wohl* und *Thommen*, Ber. 43. 1298 (1910).

Aldelyden, Ketonen, Nitrilen, Aethern, Estern und Kohlenwasserstoffen.[1]) Dieses ansserordentliche Reaktionsvermögen bestimmte *Gomberg*, diesen Kohlenwasserstoff als das freie Radical[2]) Triphenylmethyl anzusehen.

Dieses Triphenylmethyl bildet sich beim Entzug des Halogens aus Triphenylchlormethan mittels Silber, Quecksilber und Zink; Kupfer wirkt träge ein, ebenso pyrophorisches Eisen;[3]) Natrium wirkt ebenfalls träge erst beim Erhitzen ein.[3]) Triphenylmethyl entsteht auch bei der Einwirkung von Triphenylchlormethan auf Triphenylmethylmagnesiumchlorid,[4]) ferner beim Einwirken von Phenylmagnesiumjodid[5]) und anderen Organomagnesiumverbindungen auf Triphenylchlormethan. Es wurde auch beobachtet, dass gewisse Reagenzien wie Aceton, Acetaldehyd und Acetylchlorid auf die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans so wirken, dass sie die Magnesiumchloridgruppe abreissen, ohne sich jedoch mit dem verbleibenden Triphenylmethylrest[6]) zu verbinden. Ebenso entsteht aus Phtalsäureaethylester und Triphenylmethylmagnesiumchlorid,[7]) Triphenylmethyl neben Biphtalyl. Oxalsäureaethylester, ferner Tetrachlorkohlenstoff und Hexachloraethan ergaben ebenfalls geringe Mengen von Triphenylmethyl. Hydrazo-bis-triphenylmethyl liefert bei der Oxydation Triphenylmethylperoxyd unter Stickstoffentwicklung.[8])

Gegen die Auffassung des Triphenylmethyls als freies Radical sprechen die Molekulargewichtsbestimmungen von *Gomberg*.[9]) Dieselben stimmen mit der doppelten Formel

[1]) *Gomberg,* Ber. 38, 1333, 2447 (1905).
[2]) *Gomberg,* Ber. 34, 2729 (1901).
[3]) *J. Wohl,* Dissert. Zürich 1909, S. 28.
[4]) *Schmidlin,* Ber. 40, 2317 (1907).
[5]) Ber. 43, 1137 (1910).
[6]) *Schmidlin* und *Hodgson,* Ber. 41, 432 (1908).
[7]) *Wohl,* Dissert. 1909, 327.
[8]) *Wieland,* Ber. 42, 3022 (1909).
[9]) Ber. 37, 2041 (1904).

überein, und *Tschitschibabin*[1]) hat deshalb angenommen, dass der Kohlenwasserstoff, ungeachtet seiner abnormen Eigenschaften, Hexaphenylaethan sei.

Tschitschibabin hatte nämlich beobachtet, dass schon das Pentaphenylaethan beim Schmelzpunkte (175°) einen Zerfall erleidet,[2]) wobei unter anderem auch Triphenylmethyl entsteht. Auch *Hantzsch*[3]) glaubte aus der Nichtexistenzfähigkeit eines Hexanitroaethans auf grosse Unbeständigkeit beim Hexaphenylaethan schliessen zu dürfen.

Farbloses und farbiges Triphenylmethyl.

Das Triphenylmethyl bildet, frisch dargestellt, farblose Kristalle. Seine Lösungen sind hingegen immer gelb gefärbt. Aus diesem Umstande haben schon *Gomberg*[4]) andeutungsweise und später *Tschitschibabin*[5]) in bestimmter Form auf die Existenzfähigkeit eines farblosen und eines farbigen Triphenylmethyls geschlossen. *Schmidlin*[6]) bewies dann die Sonderexistenz zweier Kohlenwasserstoffe, die sich in den Lösungen von Triphenylmethyl befinden. Schüttelt man nämlich diese gelben Lösungen mit Luft, so entfärben sie sich momentan, indem das gelbe Triphenylmethyl in farbloses Peroxyd umgewandelt wird. Nach wenigen Sekunden kehrt jedoch die gelbe Färbung der Lösung wieder zurück, indem das in der Lösung überwiegende farblose Triphenylmethyl sich zum Teil in gelbes Triphenylmethyl unwandelt, so dass sich der ursprüngliche Gleichgewichtszustand wieder herstellt. Die gelben Lösungen des Triphenylmethyls in Aether oder Benzol enthalten ungefähr ein Zehntel der Substanz in der gefärbten Form und neun Zehntel in der farblosen.

Ein weiterer Kohlenwasserstoff, der von *Ullmann* und

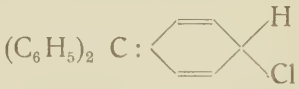
---

[1]) Ber. 37, 4209 (1904). Journ. für prakt. Chemie, 74, 340 (1906).
[2]) *Tschitschibabin,* Ber. 40, 2317 (1907).
[3]) Ber. 39, 2479 (1906).
[4]) Ber. 35, 2406 (1902).
[5]) Ber. 40, 367 (1907).
[6]) Ber. 41, 2471 (1908).

Borsum[1]) für Hexaphenylaethan gehalten wurde, erwies sich den Untersuchungen von *Tschitschibabin*[2]) zufolge als Benzhydryltetraphenylmethan $(C_6H_5)_2CHC_6H_4 \cdot C \cdot (C_6H_5)_3$. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht als Umlagerungsprodukt bei der Einwirkung von Salzsäure auf Triphenylmethyl.[3])

Das chinoide Problem.

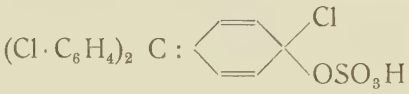
Während für das Benzhydryltetraphenylmethan die Konstitution unzweifelhaft feststeht, lassen sich die beiden Triphenylmethyle durch sehr verschiedene Strukturbilder veranschaulichen. Die eine Erklärungsweise, welche den Ansichten von *Gomberg*[4]) entspricht, nimmt bei der Verwandlung der farblosen in die gefärbte Form einfach Isomerisation an, in dem der gefärbten Form die chinoide Formel von *Jacobson*[5]) zugrunde gelegt wird. Diese chinoide Formulierung, wie sie durch *Jacobson* gegeben wurde, erhielt eine wesentliche Stütze durch die Tatsache, dass das Triphenylchlormethan in einer isomeren chinoiden Form zu existieren scheint, die von *Kehrmann*[6]) vorausgesagt wurde.



Kehrmann glaubte, dass in den gefärbten Doppelverbindungen des Triphenylchlormethans mit Metallchloriden, die obige chinoide Form des Triphenylchlormethans vorhanden sei. *Baeyer*[7]) hat zuerst diese Hypothese einer experimentellen Prüfung unterzogen, indem er gefärbte Sulfate des Triphenylcarbinols darstellte, und zwar verwendete er an Stelle des Triphenylcarbinols ein tri-para-halogensubsti-

[1]) Ber. 35, 2877 (1902).
[2]) Ber. 37, 4709 (1904).
[3]) *Gomberg*, Ber. 35, 3918 (1902). Ber. 36, 376 (1903).
[4]) Ber. 40, 1881 (1907).
[5]) Ber. 38, 196 (1905).
[6]) Ber. 34, 3815 (1901).
[7]) Ber. 38, 1156 (1905).

tuiertes Carbinol. Bei einem chinoiden Sulfat musste dann eines der paraständigen Chloratome, weil chinolartig gebunden, leicht abspaltbar sein.

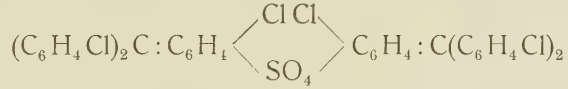


Das von *Baeyer* erhaltene, gut kristallisierende Sulfat war ein übersaures Salz von der Zusammensetzung:

$$C_{19}H_{12}Cl_3 \cdot SO_4 + SO_4H_2.$$

Es zeigte sich aber, dass beim Schütteln mit Silberacetat in Eisessig-Schwefelsäurelösung keine Spur von Halogensilber abgespalten wurde, und *v. Baeyer* schloss daraus, dass dieses Sulfat keine chinoide Konstitution besitzen könne.

Gomberg ist durch ähnliche Versuche zum entgegengesetzten Resultat gelangt, indem er statt des übersauren Salzes das normale Sulfat des Tri-para-chlortriphenylcarbinols darstellte. Bei diesem Salz, dessen Formulierung folgende ist:

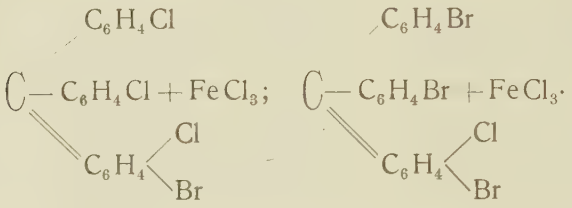


konnte *Gomberg* feststellen, dass beim andauernden Schütteln mit Silbersulfat ein Atom Chlor abgespalten wurde. *Gomberg* schloss hieraus, dass dieses Sulfat chinoide Constitution besitzen müsse.

Diese widersprechenden Versuche führten zu einer Kontroverse zwischen *Baeyer* und *Gomberg*. Letzterer nimmt an, dass eine Abspaltung von Halogen bei *Baeyers* Versuchen durch die überschüssige Schwefelsäure verhindert wurde, während *Baeyer*[1]) darauf hinwies, dass *Gomberg* durch das wochenlange Schütteln mit Silbersulfat höchst wahrscheinlich das Molekül gänzlich zerstört habe. *Baeyer*[2]) versuchte die Strukturfrage dieser gefärbten Salze des Triphenylcarbinols

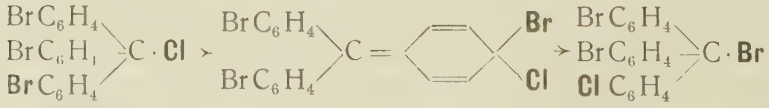
[1]) Ber. 40, 3086 (1907).
[2]) Ber. 40, 3084 (1907).

folgendermassen zu lösen. Das Bromid des Tri-para-chlor-triphenylcarbinols und auch das Chlorid des Tri-para-brom-triphenylcarbinols bilden beide mit Eisenchlorid gefärbte Doppelsalze, und wenn man diese chinoid formuliert, so ergibt sich, dass der chinoide Teil der beiden Substanzen identisch ist.



Wenn man nun diese beiden Doppelsalze mit Natronlauge zersetzt, so bildet sich in beiden Fällen ein Carbinol zurück, und man müsste erwarten, da sich die chinolartig gebundenen Chlor- und Bromatome gleichwertig erhalten müssen, dass somit beide zugleich abgespalten werden. Der Versuch hat aber tatsächlich ergeben, dass das Bromid des Tri-para-trichlorderivates ausschliesslich Brom, das Chlorid des Tri-para-bromderivates dagegen ausschliesslich Chlor abspaltet, und damit glaubt *Baeyer* bewiesen zu haben, dass diese gefärbten Doppelsalze nicht chinoid sind.

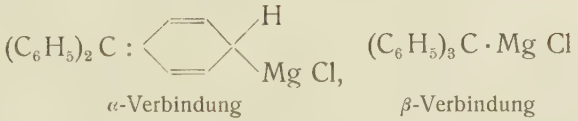
Diesem Resultat gegenüber hat *Gomberg* eine Isomerisation des Tri-para-bromphenylcarbinolchlorides in das entsprechende Carbinolbromid in flüssigem Schwefeldioxyd bei Zimmertemperatur durchführen können. Diese Isomerisation zum Carbinolchlorid muss nach *Gomberg* [1]) die chinoide Zwischenstufe passieren, entsprechend folgender Formulierung:



[1]) Ber. 42, 409 (1909).

Tschitschibabin[1]) hat schon früher eine derartige Isomerisation in flüssigem Schwefeldioxyd versucht, jedoch ohne Erfolg.

Die Existenz einer chinoiden Form des Triphenylchlormethans lässt sich aus dem von *Schmidlin*[2]) nachgewiesenen, Vorkommen zweier isomerer Magnesiumderivate ableiten. Die eine α-Form gibt bei der Reaktion mit Benzaldelyd para-Benzoyltriphenylmethan und erleidet beim Erhitzen in Benzollösung Umlagerung in die β-Form, welch letztere mit Benzoladehyd nun β-Benzpinakolin liefert. In den beiden Benzoylverbindungen bezeichnet die Benzoylgruppe die Stellung, welche die Magnesiumchloridgruppe innehatte. Man gelangt dann für die beiden isomeren Magnesiumverbindungen zu folgenden Formelbildern:



α-Verbindung β-Verbindung

Tschitschibabin[3]) hat nun versucht, nachzuweisen, dass p-Benzoyltriphenylmethan nicht das normale Einwirkungsprodukt von Benzaldehyd auf die Magnesiumverbindung sei, sondern dass, ohne jegliche Betätigung des reaktionsfähigen Magnesiumchloridrestes, eine para-Kondensation stattgefunden habe. So unwahrscheinlich diese Annahme ist, welche die Existenz der chinoiden α-Magnesiumverbindung in Frage stellen könnte, so bedarf sie doch noch einer eingehenden experimentellen Untersuchung. *Gomberg*[4]) hat festgestellt, dass auch die Kaliumverbindung des Triphenylmethans in zwei der Magnesiumverbindung entsprechenden Formen existieren muss, da auch die Kaliumverbindung mit Benzylchlorid zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe liefert, von

[1]) Ber. 40, 3965 (1907).

[2]) Ber. 39, 628 (1906); Ber. 39, 4183 (1906); Ber. 40, 2316 (1907).

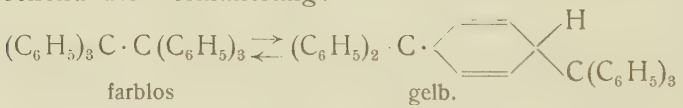
[3]) *Tschitschibabin,* Ber. 40, 3969 (1907). *Schmidlin*, Ber. 40, 426 (1908). *Tschitschibabin,* Ber. 42, 3474 (1909).

[4]) Ber. 40, 1860 und 1873 (1907).

denen der eine unsymmetrisches Tetraphenylaethan und der andere p-Benzoyltriphenylmethan ist. Die Existenzfähigkeit zweier isomerer Formen des Triphenylcarbinols geht auch aus Untersuchungen von *R. Fosse*[1]) hervor, wonach sich Triphenylcarbinol mit Cyanessigsäure zu zwei verschiedenen isomeren Triphenylmethylcyanessigsäuren kondensieren lässt. *Fosse* stellt auch diese Erscheinungen in gleiche Linie mit den Beobachtungen von *Schmidlin.*

Isomerisation oder Dissoziation.

Für die Frage der chinoiden Struktur des gefärbten gelben Triphenylmethyls selber sind die vorstehenden Untersuchungen insofern von Bedeutung, als eine strikte Beweisführung für das Vorkommen eines chinoiden isomeren Triphenylcarbinolsalzes auch für das gefärbte Triphenylmethyl eine chinoide Struktur wahrscheinlich macht. Sie stützt daher die erwähnte Auffassung, dass das farblose Triphenylmethyl sich beim Uebergang in die gefärbte Form umlagere, entsprechend der Formulierung:



Eine wesentlich andere Auffassung des gefärbten Triphenylmethyls vertreten *Baeyer*[2]) und *Werner*[3]). Das farblose Triphenylmethyl (Hexaphenylaethan) soll beim Uebergang in die farbige Form eine Dissoziation erleiden:

farblos $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C$ gelb.

Der Zerfall der dimolekularen, farblosen Nitrosoverbindungen in einfache gefärbte Moleküle, wie er von *Piloty*[4])

[1]) Compt. rend. 145, 196 (1907).
[2]) Ber. 35, 1195 (1902).
[3]) Ber. 39, 1278 (1906).
[4]) Ber. 31, 220, 456 (1898); Ber. 34, 1867 (1901); Ber. 35, 3114, 3116 (1902).

nachgewiesen, und besonders von *J. Schmidt*[1]) in zahlreichen Fällen eingehend studiert wurde, dient hier als analoges Beispiel. Besonders typisch ist hierfür das farblose, von *Bamberger*[2]) untersuchte tertiäre Nitrosobutan, das beim Lösen zunächst farblose Doppelmoleküle bildet, die dann nach einigen Minuten in blau gefärbte einfache Moleküle zerfallen.

Für die Annahme eines derartigen Gleichgewichtszustandes, ähnlich dem des Stickstoffdioxydes $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$, ergeben aber die äusserst sorgfältigen und zahlreichen Molekulargewichtsbestimmungen *Gombergs*[3]) gar keine Anhaltspunkte. Die Schwankungen zwischen den einzelnen Versuchen übersteigen den Betrag, der sich als Abweichung vom doppelten Molekulargewicht infolge der nur in kleinem Masse möglichen Dissoziation ergeben würde. Die auffallend niedrigen Werte in Naphtalinlösungen schreibt *Gomberg* wohl mit Recht einer teilweisen Zersetzung bei der hohen Temperatur zu. *Wieland*[4]) ist hierüber anderer Meinung. Bei höherer Temperatur vertieft sich die Farbe der Triphenylmethyllösung sehr stark; das Gleichgewicht verschiebt sich dabei stark zugunsten der farbigen Form. *Wieland* nimmt deshalb an, dass diejenigen Molekulargewichtsbestimmungen, die *Gomberg* bei höherer Temperatur vornehmen musste, nämlich in Phenol- und Naphtalinlösung, ein niedrigeres Molekulargewicht ergeben haben, weil eine verstärkte Dissoziation stattgefunden habe. Diese Molekulargewichtsbestimmungen beweisen aber hinsichtlich einer Dissoziation nichts, da *Schmidlin* kürzlich festgestellt hat, dass Triphenylmethyl sich mit Phenol zu p-Oxytetraphenylmethan verbindet, während auch aus erhitzten Naphtalinlösungen sich das Triphenylmethyl nur zum kleinsten Teil als Peroxyd wieder abscheiden lässt. Andererseits gibt auch Triphenylmethylperoxyd bei der Molekular-

[1]) Ber. 35, 2323, 2336, 2727 (1902).
[2]) Ber. 36, 687 (1903); Ber. 34, 3877 (1901).
[3]) Ber. 37, 2041 (1904).
[4]) Ber. 42, 3028 (1909).

gewichtsbestimmung in Naphtalinlösung viel zu niedrige Werte.

Schmidlin hat zur Entscheidung der wichtigen Frage, ob beim Uebergang des farblosen in das farbige Triphenylmethyl Dissoziation oder Isomerisation stattfindet, die Veränderung des Molekulargewichtes bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Sowohl bei 6° (Gefrierpunkt des Benzols) als auch bei 8° (Siedepunkt des Benzols) wurde immer das doppelte Molekulargewicht bei ein und derselben Lösung gefunden. Eine vergleichende colorimetrische Untersuchung derselben Triphenylmethyllösung bei 6° und bei 80° ergab dagegen, dass der Gehalt an farbigem Triphenylmethyl bei 80° das Fünffache der bei 6° beobachteten Farbenintensität beträgt. Demgemäss wäre die Umwandlung von farblosem in farbiges Triphenylmethyl nicht als Dissoziation, sondern als Isomerisation bei gleichbleibendem Molekulargewicht zu betrachten.

Zu einem andern Resultat ist kürzlich *Schlenk* [1]) gelangt, der beobachtete, dass das intensiv blaugrün gefärbte Tribiphenylmethyl, im Gegensatz zum Triphenylmethyl, einfaches, dem freien Radikal Tribiphenylmethyl $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3 — C$ entsprechendes Molekulargewicht zeigt. Dieses Analogon des Triphenylmethyls existiert ausschliesslich in der farbigen Form und zeigt die von *Schmidlin* [2]) beobachteten Erscheinungen des Entfärbens und Wiederfärbens beim Schütteln mit Luft nicht. *Schlenk* kommt zum Schluss, dass das Triphenylmethyl, wie dieses Analogon ein freies Radikal sein müsse.

Hexaphenylaethan.

Ist demnach die Frage noch nicht entschieden, ob beim Uebergang des farbigen Triphenylmethyls in das gefärbte Isomerisation oder Dissoziation vorliege, so stimmen die beiden Auffassungen doch darin überein, dass beide in dem farblosen Triphenylmethyl das doppeltmolekulare Hexaphenyl-

[1]) *Liebig's* Ann. 372, 1, 1909.
[2]) Ber. 41, 2471 (1908).

aethan erblicken. Alle Forscher, die sich in letzter Zeit in dieser Frage geäussert haben, nennen das farblose Triphenylmethyl Hexaphenylaethan. Man begegnet aber dieser Auffassung dennoch mit einigem Misstrauen, da auch dieser farblose Kohlenwasserstoff infolge seiner Unbeständigkeit dem zu erwartenden Hexaphenylaethan nicht entspricht. Es wäre immerhin möglich, dass neben diesem unbeständigen Hexaphenylaethan (farbloses Triphenylmethyl) noch ein stabileres, wirkliches Hexaphenylaethan existiert. Ein Unterschied in der Formulierung dieser beiden Kohlenwasserstoffe müsste dann lediglich auf Verschiedenheit der die beiden Methankohlenwasserstoffatome verbindenden Valenz bestehen, etwa im Sinne folgender Formelbilder:

$$\underset{\text{Hexaphenylaethan}}{(C_6H_5)_3C - C(C_6H_5)_3}; \quad \underset{\text{farbloses Triphenylmethyl}}{(C_6H_5)_3C \cdots C(C_6H_5)_3}.$$

Eine befriedigende Antwort auf diese Frage lässt sich nur durch Versuche zur Synthese des Hexaphenylaethans finden, und zwar durch erschöpfende Phenylierung des Aethans. Im Falle, dass bei dieser Synthese das farblose Triphenylmethyl entstände, wäre die Hexaphenylaethanformel für das farblose Triphenylmethyl bewiesen.

Einen Kohlenwasserstoff, der für Hexaphenylaethan gehalten wurde, hat zuerst *Klingemann* [1]) dargestellt, und zwar durch Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf Diphenylacetylchlorid. Dieses vermeintliche Hexaphenylaethan wurde bei dieser Reaktion neben Triphenylmethan und Phenyldesoxybenzoin in sehr geringer Menge erhalten. Allein schon die Analysenresultate dieses Kohlenwasserstoffes (Schmp. 186°) sprechen nicht zugunsten einer Hexaphenylaethanformel und es ist deshalb dieser Körper bei den späteren Diskussionen über Hexaphenylaethan wohl mit Recht übergangen worden. Es wurde sodann von *Schmidlin* [2]) und

---

[1]) Annalen 275, 89 (1893).
[2]) Ber. 39, 4200 (1906).

andererseits von *Ullmann* und *Schläpfer*[1]) vergeblich versucht, durch eine analoge Reaktion, die *Ullmann* und *Münzhuber* zum Aminotetraphenylmethan geführt hat, Benzpinakon und Anilin zum Diaminohexaphenylaethan zu kondensieren. Am meisten Aussicht auf Erfolg schien eine Methode zu bieten, welche darin bestand, Triphenylchlormethan mit dessen Magnesiumverbindung bei höherer Temperatur (250°) längere Zeit zu erhitzen. Es gelang *Schmidlin*[2]), aus dem Reaktionsprodukt ganz geringe Mengen eines bei 270° schmelzenden, magnesiumhaltigen Körpers zu isolieren, dessen Analyse, wenn man die Asche subtrahiert, mit der Hexaphenylaethanformel übereinstimmte. Da dieser aus Benzol umkristallisierbare Körper möglicherweise ein durch Magnesiumverbindungen verunreinigtes Hexaphenylaethan sein konnte, so schien es geboten, ihn eingehender zu untersuchen. *Schmidlin* und *Hodgson*[3]) haben deshalb versucht, das in dem Körper sehr fest gebundene Magnesium zu entfernen, was erst nach vieltägigem Schütteln der Benzollösung mit konzentrierter Salzsäure gelang. Die nun zurückbleibende aschenfreie Substanz hatte aber ihre Kristallisationsfähigkeit vollständig eingebüsst und das Schütteln mit Salzsäure scheint das Molekül total gespalten zu haben. Triphenylmethan war unter den Spaltungsprodukten nicht nachzuweisen und es scheint, dass in der vorliegenden sehr beständigen Magnesiumverbindung, die ungefähr der Formel $[(C_6H_5)_3C]_2Mg$ entspricht, das Magnesium nicht zur Verknüpfung der beiden Triphenylmethylreste dient, sondern gerade die beispiellos schwere Abspaltung des Magnesiums scheint daraufhinzudeuten, dass das Magnesium in den Kern eingetreten ist.

Aehnliche Versuche hat *Gomberg*[4]) angekündigt, indem er hofft, durch Einwirkung von Triphenylchlormethan auf die

[1]) *C. Schläpfer,* Dissertat. Basel. Ber. 37, 2002 (1904).
[2]) Ber. 39, 4204 (1906).
[3]) *H. H. Hodgson,* Dissertat. Heidelberg 1908.
[4]) Ber. 39, 2970 (1906).

Kaliumverbindung des Triphenylmethans bei hoher Temperatur zum Hexaphenylaethan zu gelangen. Auch weitere Versuche von *Anschütz*[1]), den Triphenylessigsäureester des Triphenylcarbinols $(C_6H_5)_3C \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5)_3$ durch Abspaltung von Kohlensäure bei hoher Temperatur in Hexaphenylaethan überzuführen, scheinen resultatlos verlaufen zu sein.

Erwähnung verdienen ferner an dieser Stelle die Versuche von *Gomberg,* Derivate des Pentaphenylaethans als Ausgangsmaterialien zur Synthese des Hexaphenylaethans zu gewinnen. Während der Versuch zur Darstellung von Pentaphenylaethanol aus Phenylmagnesiumbromid und β-Benzpinakolin resultatlos blieb, führte dagegen die Einwirkung von Triphenylchlormethan auf die Magnesiumverbindung des Diphenylchlormethans zum gewünschten Pentaphenylaethan. Dieser Kohlenwasserstoff, das dem Hexaphenylaethan am nächsten stehende Glied der Phenylaethanreihe, wurde von *Gomberg* und *Cone*[2]) erhalten, und die Entdecker hofften, den Kohlenwasserstoff für den Aufbau des Hexaphenylaethans verwenden zu können. Die nächste Etappe für diese Synthese wäre demnach die Bromierung zum Pentaphenylbromaethan gewesen. Der Kohlenwasserstoff enthält aber das einzige noch vorhandene aliphatische Wasserstoffatom so fest gebunden, dass es einfach unmöglich ist, dieses Wasserstoffatom durch Halogen zu ersetzen; nimmt man aber seine Zuflucht zu besonders kräftigen Mitteln, wie Phosphorpentachlorid, so spaltet sich das Pentaphenylaethan nach *Cone* und *Robinson*[3]) in Diphenylchlormethan und in Triphenylchlormethan.

Nachdem das Pentaphenylaethan als unbrauchbar aufgegeben war, suchte sich *Gomberg*[4]) im Pentaphenylaethanol ein geeigneteres Mittel zu beschaffen, die Synthese dieses Körpers scheiterte aber wegen Mangel an Reaktionsfähigkeit

[1]) Ann. d. Chemie 359, 196 (1908).
[2]) Ber. 39, 1463, 2958 (1906).
[3]) Ber. 40, 2166 (1907).
[4]) Ber. 39, 1461 (1906).

zwischen β-Benzpinakolin und Phenylmagnesiumbromid. *Schmidlin*[1]) hatte seinerzeit auch vergeblich versucht, aus Triphenylmethylmagnesiumchlorid und Benzophenon das Pentaphenylaethanol zu gewinnen. Auch von der Verwendung des Esters der Triphenylessigsäure musste man wegen Mangel an Reaktionsfähigkeit absehen, während andererseits das Triphenylacetylchlorid durch Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid den von *Schmidlin*[2]) beschriebenen merkwürdigen Zerfall in Kohlendioxyd und Triphenylmethyl erleidet.

Als dann das auffällige verschiedene Verhalten von Phenylmagnesiumjodid und Phenylmagnesiumbromid erkannt wurde und *Schmidlin* beobachtet hatte, dass bei Einwirkung von Phenylmagnesium*bromid* auf Triphenylacetylchlorid die Reaktion beim β-Benzpinakolin stehen bleibt, führten *Schmidlin* und *Wohl*[3]) die Reaktion nun unter Verwendung des Phenylmagnesium*jodides* zu Ende und sie erhielten das gesuchte Pentaphenylaethanol.

Dieser Alkohol entsprach jedoch bezüglich Reaktionsfähigkeit den Erwartungen nicht; die Hydroxylgruppe ist hier ebenso stark gebunden wie das einzige aliphatische Wasserstoffatom im Pentaphenylaethan. Die Hydroxylgruppe lässt sich im Pentaphenylaethanol nicht durch Chlor substituieren, Salzsäure, Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid führen alle zu einem um zwei Wasserstoffatome ärmeren, sehr stabilen Produkt, dem Dehydropentaphenylaethanol $C_{32}H_{24}O$, das auch bei der Synthese des Pentaphenylaethanols nebenbei entsteht. Nur beim Erhitzen von Pentaphenylaethanol mit höchst konzentriertem Bromwasserstoff gelingt es, Halogen einzuführen, aber auch hier ohne Ersatz der Hydroxylgruppe. Der Bromwasserstoff wird einfach angelagert.

Die Hydroxylgruppe des Pentaphenylaethanols ist auch unfähig zu irgendwelcher Kondensation mit Anilin oder Phe-

[1]) Ber. 39, 4202 (1906).
[2]) Ber. 43, 1137 (1910).
[3]) Ber. 43, 1145 (1910). *J. Wohl,* Dissert. Zürich 1909.

nolen. Während das analog gebaute Benzhydrol sich leicht mit Benzol kondensiert, gibt das Pentaphenylaethanol mit Benzol und Schwefelsäure kein Kondensationsprodukt, sondern die Schwefelsäure bewirkt, wie Phosphorpentachlorid oder Acetylchlorid, Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen. Es entsteht Isodehydropentaphenylaethanol $C_{32}H_{24}O$. Die Versuche von *Schmidlin* und *Wohl* zeigen, dass die Eigenschaften des Pentaphenylaethanols, nämlich einerseits die grosse Haftfestigkeit der Hydroxylgruppe und andererseits die ziemlich grosse Verletzbarkeit des übrigen Molekülkomplexes, es unmöglich machen, zu einer Synthese des Hexaphenylaethans zu gelangen.

Schmidlin und *Wohl*[1]) haben sodann versucht, direkt Pentaphenylchloraethan darzustellen durch Einwirkung von 1 Molekül Benzophenonchlorid auf 1 Molekül der Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans nach der Gleichung

$$(C_6H_5)_3CMgCl + Cl_2C\cdot(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_3C\cdot CCl(C_6H_5)_2 + MgCl_2$$

Es zeigte sich aber, dass die Magnesiumverbindung einfach halogenentziehend gewirkt hatte und dass dabei Triphenylmethyl und das im nachstehenden Kapitel beschriebene Dichlortetraphenylaethan entstanden waren, nach der Gleichung:

$$2\,(C_6H_5)_3CMgCl + 2\,(C_6H_5)_2CCl_2 = 2\,(C_6H_5)_3C + (C_6H_5)_2CCl\cdot CCl(C_6H_5)_2 + 2\,MgCl_2.$$

Nachdem auch diese Methode erfolglos blieb, versuchten *Schmidlin* und *Wohl* zunächst das dem Pentaphenylchloraethan nächststehende Derivat, nämlich Dichlortetraphenylaethan, darzustellen, von dem ausgehend sie dann durch erschöpfende Phenylierung zum Hexaphenylaethan zu gelangen hofften.

[1]) *J. Wohl,* Dissert. Zürich 1909.

Zweites Kapitel.

Dichlortetraphenylaethan.

Erschöpfend phenylierte Halogenaethane.

Schmidlin und *Wohl*[1]) hatten bereits versucht, auf direktem Wege das unsymmetrische Dichlortetraphenylaethan $(C_6H_5)_3C \cdot CCl_2(C_6H_5)$ zu synthetisieren durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf β-Triphenylmethylmagnesiumchlorid nach der Gleichung:

$$C_6H_5CCl_3 + (C_6H_5)_3CMgCl =$$
$$= (C_6H_5)_3C \cdot CCl_2C_6H_5 + MgCl_2.$$

An Stelle des erwarteten unsymmetrischen Dichlortetraphenylaethans wurde nur eine kleine Quantität von Triphenylmethylperoxyd und Tetraphenylaethylen isoliert. Das unsymetrische Dichlortetraphenylaethylen muss demnach sein Halogen noch leichter an die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans abgeben, als das überschüssige Benzotrichlorid, denn die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3C \cdot CCl_2C_6H_5 + 2(C_6H_5)_3CMgCl = 2(C_6H_5)_3C +$$
$$+ (C_6H_5)_2C : C(C_6H_5)_2 + 2MgCl_2.$$

Schmidlin und *Wohl*[1]) zeigten auch, dass die Reaktion zwischen Benzalchlorid und der Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans nicht zum Monochlortetraphenylaethan $(C_6H_5)_3C \cdot CHCl(C_6H_5)$ führt, indem sich, trotz des angewandten Ueberschusses von Benzalchlorid, aus dem offenbar intermediär entstandenen Monochlortetraphenylaethan unter Abspaltung von Salzsäure Tetraphenylaethylen bildet, und zwar fast quantitativ im Sinne folgender Gleichungen:

[1]) *J. Wohl,* Dissert. Zürich 1909.

$$(C_6H_5)_3CMgCl + C_6H_5CHCl_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CHClC_6H_5 + MgCl_2;$$

$$(C_6H_5)_3C \cdot CHClC_6H_5 + (C_6H_5)_3CMgCl = (C_6H_5)_3CH + (C_6H_5)_3C \cdot CC_6H_5 + MgCl_2;$$

$$(C_6H_5)_3C \cdot C \cdot C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2C : C(C_6H_5)_2.$$

Die Unbeständigkeit des Chlortetraphenylaethans geht auch aus älteren Versuchen von *Combes*[1]) hervor, indem aus Chloral, Benzol und Aluminiumchlorid Tetraphenylaethylen entsteht, wohl im Sinne folgender Gleichung:

$$CCl_3CHO + 4\,C_6H_6 = (C_6H_5)_2ClC \cdot CH(C_6H_5)_2 + 2\,HCl + H_2O;$$
$$(C_6H_5)_2ClC \cdot CH(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2C : C(C_6H_5)_2 + HCl.$$

Nebenbei entsteht noch durch Reduktion Tetraphenylaethan.

Ein analoger Vorgang, wie die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem Monobromtetraphenylaethan unter nachfolgender Umlagerung zu Tetraphenylaethylen ist von *Couturier*[2]) auch in der Fettreihe beobachtet worden, indem das allerdings isolierbare Bromtetramethylaethan $(CH_3)_3C \cdot CHBrCH_3$ bei der Behandlung mit Ammoniak in symmetrisches Tetramethylaethylen übergeht.

An erschöpfend phenylierten Halogenderivaten des Aethans sind bisher bekannt: das Tolantetrachlorid, das man durch Einwirkung von Metallen auf Benzotrichlorid erhält; ferner Tetrachlordiphenylaethan, das von *H. Biltz*[3]) durch Addition von Chlor an Diphenyldichloraethylen erhalten wurde, und schliesslich kennen wir noch das Pentachlorphenylaethan, das durch Addition von Chlor an Phenyltrichloraethylen erhalten worden ist.

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 12. 272 (1887).
[2]) Ann. chim. phys. [6] 26. 480 (1892).
[3]) Ann. (296) 265. 1897.

Folgende Tabelle enthält die bis jetzt bekannten erschöpfend phenylierten Halogenaethane.

Monophenylpentachoraethan:

$$C Cl_3 \cdot C Cl_2 C_6 H_5 \quad \text{Siedep. } 73^0.$$

Diphenyltetrachloraethan:

unsymmetr. $C Cl_3 \cdot C Cl (C_6 H_5)_2$ Siedep. 85^0,
symmetr. $C_6 H_5 C Cl_2 C Cl_2 C_6 H_5$ Siedep. 163^0.

Unbekannt sind bis jetzt folgende erschöpfend phenylierten Halogenaethane geblieben:

Triphenyltrichoraethan:

$$C Cl_3 C (C_6 H_5)_3, \ (C_6 H_5) C Cl_2 C Cl (C_6 H_5)_2.$$

Tetraphenyldichloraethan:

unsymmetr. $C_6 H_5 C Cl_2 \cdot C (C_6 H_5)_3$,
symmetr. $(C_6 H_5)_2 C Cl C Cl (C_6 H_5)_2$.

Pentaphenylchloraethan:

$$(C_6 H_5)_2 C Cl \cdot C (C_6 H_5)_3.$$

Symmetrisches Dichlortetraphenylaethan

$$(C_6 H_5)_2 C Cl \cdot C Cl (C_6 H_5)_2.$$

Aus Benzpinakon und ebenso aus den beiden Benzpinakolinen lassen sich die beiden entsprechenden Chloride mittels Phosphorpentachlorid nicht gewinnen. Ebenso wenig gelingt es nach den Untersuchungen von *H. Biltz*[1]) Brom an Tetraphenylaethylen zu addieren. Auch gestattet des Tetraphenylaethan eine Substitution durch Halogen nicht. Zur Darstellung des offenbar wenig stabilen symmetrischen Dichlortetraphenylaethans musste deshalb eine direkte synthetische Methode ausfindig gemacht werden.

Aus Benzophenonchlorid hat man bisher durch Halogenentziehung mittels Metallen nur das von *Behr*[2]) entdeckte

[1]) Annal. d. Chemie 296. 231 (1897).
[2]) Ber. 3. 752 (1870).

Tetraphenylaethylen erhalten können. Ich habe nun als Zwischenstufe das Dichlortetraphenylaethan fassen können beim Schütteln von Benzophenonchlorid mit der Hälfte der zur vollständigen Halogenentziehung nötigen Menge molekularen Silbers:

$$2(C_6H_5)_2\,C\,Cl_2 + 2\,Ag = (C_6H_5)_2\,C\,Cl \cdot C\,Cl\,(C_6H_5)_2 + 2\,Ag\,Cl.$$

Der Erfolg hängt bei Durchführung dieser Reaktion hauptsächlich von genügend lang andauerndem Schütteln ab. Unterbricht man das Schütteln zu früh, beispielsweise schon nach 12 Stunden, so vollendet sich die Reaktion beim Stehen über Nacht; aber wegen des nicht homogenen Reaktionsgemisches (Silber am Boden der Flasche) in ganz anderer, unerwünschter Weise, man erhält nur Tetraphenylaethylen neben unverändertem Benzophenonchlorid.

Ich versuchte die verschiedensten Methoden, um das Dichlortetraphenylaethan in das Hexaphenylaethan überzuführen, und machte dabei die Erfahrung, dass die beiden Chloratome nicht durch schwerere Radikale, wie z. B. Phenylgruppen, ersetzbar sind. Aliphatische und aromatische Grignardsche Lösungen spalten einfach Halogen ab unter Bildung von Tetraphenylaethylen:

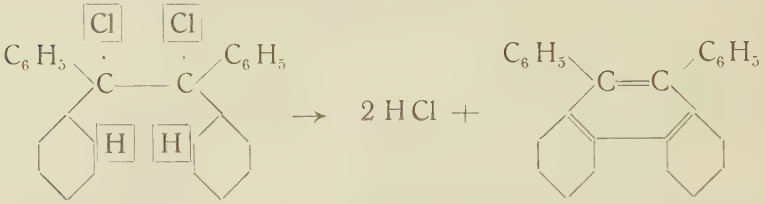
$$(C_6H_5)_2\,C\,Cl \cdot C\,Cl\,(C_6H_5)_2 + 2\,C_6H_5\,Mg\,Br =$$
$$= (C_6H_5)_2\,C : C\,(C_6H_5)_2 + C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 2\,Mg\,Br\,Cl.$$

Phenylhydrazin setzt sich in ähnlicher Weise um zu Benzol, Stickstoff und Tetraphenylaethylen:

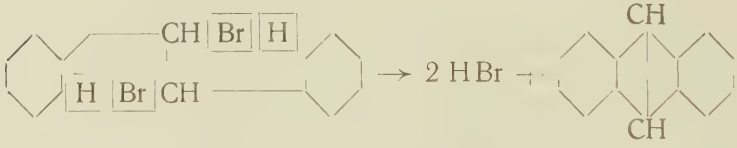
$$(C_6H_5)_2\,C\,Cl \cdot C\,Cl\,(C_6H_5)_2 + N\,H_2\,N\,H\,C_6H_5 =$$
$$= C_6H_5)_2\,C : C\,(C_6H_5)_2 + C_6H_6 + N_2.$$

Besonders merkwürdig ist die Reaction mit Benzol und Aluminiumchlorid, indem das Dichlortetraphenylaethan nicht mit dem zugesetzten Benzol, sondern mit seinem im eigenen Molekül schon enthaltenen Benzol in Reaktion tritt, unter Bildung von 9-10-Diphenylphenanthren, das *Werner* und

Grob [1]) aus Phenanthrenchinon und Phenylmagnesiumjodid dargestellt haben.



Diese merkwürdige Bildung des Phenanthrenringes erinnert an die Versuche mit symm. Tetrabromaethan, Benzol und Aluminiumchlorid, wobei *Anschütz* [2]) nur wenig Tetraphenylaethan und bei der Destillation des Reaktionsproduktes grosse Mengen von Anthracen erhielt. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht vermutlich aus intermediär gebildetem Dibromdiphenylaethan unter Abspaltung von Bromwasserstoff.



Versucht man endlich Dichlortetraphenylaethan mit Phenol zu kondensieren, so erfolgt Abspaltung eines Moleküls Salzsäure, ohne dass ein Phenolrest in das Molekül eintritt; auch beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet sich dasselbe Molekül Salzsäure ab. Man erhält dabei ein Monochlorid, das eine Zwischenstufe zwischen dem Dichlortetraphenylaethylen und Diphenylphenanthren bildet, indem es beim Behandeln mit Alumiumchlorid ebenfalls in letztgenannten Kohlenwasserstoff übergeht.

Als nächstliegend erscheint die Annahme, dass dieses Monochlorid ein Chlortetraphenylaethylen

$$(C_6H_4Cl)(C_6H_5)C:C(C_6H_5)_2$$

[1]) Ber. 37, 2887 (1904).
[2]) Annal. d. Chemie 235, 200 (1886).

darstellt; allein die Bildung von Diphenylphenanthren mittels Phenylmagnesiumjodid scheint dieser Auffassung zu widersprechen.

Auch der Anilinrest lässt sich nicht dem Molekül des Dichlortetraphenylaethans einverleiben. Unter Verlust von Salzsäure entsteht ein noch nicht näher untersuchter Kohlenwasserstoff.

Aus den angeführten Reaktionen des Dichlortetraphenylaethans geht dessen Nichtverwendbarkeit für eine Hexaphenylaethansynthese hervor. Das gewonnene experimentelle Material bietet aber andererseits wertvolle Anhaltspunkte über das Verhalten hochphenylierter Aethane. Es ergeben sich daraus Beziehungen, die auch zu den andern Anomalien der Polyphenylaethane hinüberleiten.

Alle diese Untersuchungen über Dichlortetraphenylaethan waren schon in den Berichten veröffentlicht worden, [1]) als *H. Finkelstein*[2]) die Resultate bestätigte und noch durch einige interessante Beobachtungen ergänzte. *Finkelstein* stellte Dichlortetraphenylaethan dar durch Einwirkung von Jodnatrium auf Benzophenonchlorid in Acetonlösung.

$$2\,(C_6H_5)_2CCl_2 + 2\,NaJ = (C_6H_5)_2CCl\cdot CCl(C_6H_5)_2 + + 2\,NaCl + J_2.$$

Es gelang nicht, diese Reaktion auf das Benzophenonbromid zu übertragen. Hier konnte ausschliesslich Tetraphenylaethylen isoliert werden. Das als Zwischenprodukt anzunehmende Dibromtetraphenylaethan ist also in Uebereinstimmung mit älteren Erfahrungen unter den Versuchsbedingungen nicht existenzfähig.

Finkelstein fand ferner, dass sich beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Tetraphenylaethylen in Tetrachlorkohlenstoff das Dichlortetraphenylaethan abscheiden lässt.

$$(C_6H_5)_2\cdot C : C(C_6H_5)_2 + 2\,Cl = (C_6H_5)_2CCl\cdot CCl(C_6H_5)_2.$$

---

[1]) *Schmidlin* und *v. Escher,* Ber. 43, 1153 (1910).

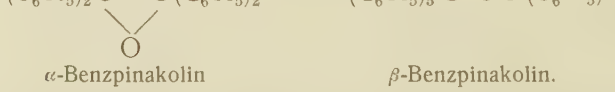
[2]) Ber. 43, 1533 (1910). *H. Finkelstein,* Dissertat. Strassburg, 1910.

Brom wird bekanntlich [1]) von Tetraphenylaethylen nicht aufgenommen. Auch Versuche, welche bei 80° ausgeführt wurden, verliefen resultatlos.

Auch *Finkelstein* hat auf verschiedenen Wegen versucht, vom Dichlortetraphenylaethan aus zum Hexaphenylaethan zu gelangen, und machte dabei dieselben Erfahrungen wie ich.

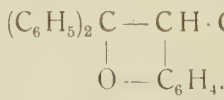
Die Konstitution der beiden Benzpinakoline.

Die Konstitution dieser beiden Substanzen bildet ein viel umstrittenes Gebiet und die Frage nach der Struktur der beiden Benzpinakoline blieb bis vor kurzem ungelöst. So äusserte sich *Delacre* [2]) noch vor kurzem dahin, dass die Konstitution beider Benzpinakoline noch unbestimmt sei. *Thörner* und *Zincke* [3]) haben seiner Zeit für α- und β-Benzpinakolin folgende Formeln aufgestellt:



α-Benzpinakolin $\qquad\qquad$ β-Benzpinakolin.

Die hauptsächlichste Stütze für obige Formel des β-Benzpinakolins bildete bis jetzt die Tatsache, dass durch Oxydation Triphenylcarbinol und Benzoësäure entstehen.[4]) *Wertheimer* [5]) erinnerte jedoch neuerdings an die von einem Keton stark abweichenden Eigenschaften des Benzpinakolins, nämlich weder ein Phenylhydrazon, noch ein Oxim zu bilden, noch sich reduzieren zu lassen. *Wertheimer* gelangte deshalb zum Schluss, dass nur eine Oxydformel die richtige sein könne, z. B. die eines 1·4-Oxydes.



[1]) *H. Biltz,* Annal. d. Chemie 296, 231.
[2]) Bull. acad. royale Belgique (1906).
[3]) Ber. 11, 65 (1878).
[4]) Ber. 11, 65 (1878).
[5]) Monatshefte f. Chemie 26, 1553 (1905).

Die Formel von *Thörner* und *Zincke* kann jedoch als gesichert gelten, nachdem *Schmidlin* dieses Keton sowohl aus Benzaldehyd und Triphenylmethylmagnesiumchlorid [1]) unter nachfolgender Oxydation des primär entstehenden Alkohols, als auch aus Triphenylessigsäurechlorid und Phenylmagnesiumbromid [2]) synthetisiert hat.

$$(C_6H_5)_3CMgCl + C_6H_5CHO = (C_6H_5)_3CH(OMgCl)C_6H_5$$

$$(C_6H_5)_3C \cdot CH(OH)C_6H_5 + O = (C_6H_5)_3C \cdot CO(C_6H_5 + H_2O$$

$$(C_6H_5)_3C \cdot COCl + (C_6H_5)MgBr =$$
$$= (C_6H_5)_3C \cdot CO(C_6H_5) + MgBrCl.$$

Ebenso liefert auch die von mir aufgefundene Tatsache, dass das Dichlortetraphenylaethan beim Kochen mit Wasser quantitativ in α-Benzpinakolin übergeht, einen endgültigen Beweis für die Oxydformel des α-Benzpinakolins von *Thörner* und *Zincke*.

$$(C_6H_5)_2CCl \cdot ClC(C_6H_5)_2 + H_2O =$$
$$= (C_6H_5)_2\underbrace{C-C}_{O}(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Das symmetrische Dichlortetraphenylaethan ist demnach der Salzsäureester des Benzpinakolins. Es ist mir allerdings nicht gelungen, mittels Alkalien oder Silberoxyd das Benzpinakon oder nach der Methode von *Würtz* mit Silberacetat den Essigsäureester zu erhalten.

Auch *Finkelstein* [3]) erwähnt, dass hydroxylhaltige Agenzien je nach ihrer Natur α- oder β-Benzpinakolin oder das von mir dargestellte Monochlorid liefern. Von Interesse ist noch, dass *Finkelstein* beim Kochen des Dichlortetraphenylaethans mit Methylalkohol fast quantitativ das β-Benzpinakolin erhalten hat. Es muss in diesem Falle durch die abgespaltene Salzsäure in der methylalkoholischen Lösung Umlagerung des primär gebildeten α-Benzpinakolins zum β-Benzpinakolin stattfinden.

[1]) Ber. 39, 4196.
[2]) Ber. 43, 1140 (1910).
[3]) Ber. 43, 1535 (1910).

Drittes Kapitel.

Anomalien bei den Polyphenylaethanen.

Nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen darf man annehmen, dass im Hexaphenylaethan die Affinität nicht ausreicht, um die beiden Methankohlenstoffatome mit genügender Festigkeit mit einander zu verbinden, so dass sich das Hexaphenylaethan verhält, wie wenn es aus zwei Triphenylmethylresten bestände. *Werner*[1]) nimmt an, dass die Ursache zu diesem Verhalten auf den Umstand zurückzuführen sei, dass im Triphenylmethyl die drei Phenylreste von dem Methankohlenstoff soviel an Affinität absorbieren, dass zum Zusammenhalt zweier Triphenylmethylreste ein nur ungenügender Valenzbetrag übrig bleibt. Aus der gleichen Ursache ist auch die überraschend grosse Beweglichkeit der mit dem Triphenylmethylrest verbundenen Atomgruppen zu erklären.

Im Triphenylcarbinol ist die Hydroxylgruppe, im Triphenylchlormethan das Chloratom äusserst leicht beweglich. Diese Atompruppen sind nur mit einem Teil ihrer freien Valenz an das Triphenylmethyl gekettet, so dass sie das Bestreben haben, den überschüssigen Valenzbetrag durch Bildung von Additionsverbindungen zu betätigen. Triphenylchlormethan gibt mit Metallchloriden leicht Doppelverbindungen und das Triphenylmethan addiert leicht Benzol, Anilin und andere Substanzen; auch die Triphenylessigsäure und ihre Derivate, besonders das Säurechlorid, zeigen recht deutlich die lockere Bindung des Triphenylmethylrestes. Die Säure selbst spaltet leicht Kohlendioxyd ab,[2]) ihr Chlorid, Anhydrid, sowie der Aldelyd spalten schon bei Zimmertemperatur Kohlenoxyd ab.[3])

[1]) Ber. 39, 1278 (1906).

[2]) *Schmidlin* und *Hodgson,* Ber. 41, 442 (1908). *H. H. Hodgson,* Dissert. Heidelberg (1908).

[3]) *Schmidlin,* Ber. 43, 1137 (1909).

Das Tetraphenylmethan ist die einzige Substanz, welche diesem gesetzmässigen Verhalten der geringen Bindefestigkeit des Triphenylmethylrestes nicht übereinstimmt. Tetraphenylmethan ist ein äusserst stabiler Kohlenwasserstoff und *Baeyer*[1]) hat kürzlich auch auf die grosse Stabilität des Oxytetraphenylmethans hingewiesen.

Gerade diese Tatsache steht aber in besonders guter Uebereinstimmung mit der Theorie der lockeren Bindung der Triphenylmethylreste, denn das Tetraphenylmethan ist kein Triphenylmethanderivat mehr, es kann hier grundsätzlich keine ungleiche Verteilung der Valenzkräfte mehr stattfinden, sondern die vier Phenyle müssen sich gleichmässig in die Valenz des Methankohlenstoffs teilen. Der Uebergang des Systems Triphenylmethan mit unsymmetrischer Verteilung der Valenz in das symmetrische System des Tetraphenylmethans vollzieht sich mit einem merkbaren Sprung, der sich auch energetisch in Zahlen ausdrücken lässt. Betrachtet man die, aus seiner Zeit von *Schmidlin*[2]) bestimmten Verbrennungswärmen abgeleitete, negative Wärmetönung, welche der Substitution eines Wasserstoffatoms durch den Phenylrest entspricht, so beobachtet man vom Methan bis zum Triphenylmethan eine zunehmend schwierigere Substitution durch Phenyl (Zunahme der negativen Substitutionswärme),[3]) beim vierten Phenylrest vollzieht sich die Substitution dagegen am leichtesten (niedrigste negative Substitutionswärme)

$$C_6H_5 \cdot CH_3 \xrightarrow[-H]{+C_6H_5} (C_6H_5)_2CH_2 \; - \; 17.6 \text{ Cal.}$$

$$(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \xrightarrow[-H]{+C_6H_5} (C_6H_5)_3CH \; - \; 23.6 \text{ Cal.}$$

[1]) Ber. 42, 2629 (1909).

[2]) Compt. rend. 136, 1560 (1903); Ann. chim. phys. [8] 7, 195, 200 (1906).

[3]) Substitutionswärme = Differenz der Bildungswärme. Bildungswärme = Differenz zwischen Verbrennungswärme des Kohlenwasserstoffs und der Verbrennungswärmen der einzelnen Elemente.

$$(C_6H_5)_3CH \xrightarrow[-H]{+C_6H_5} (C_6H_5)_4C - 13.0 \text{ Cal.}$$

Diese allgemeine Charakteristik der verschiedenen hochphenylierten Derivate des Methans findet ihre Analogie auch in der Reihe der phenylierten Aethane. Tetraphenylaethylen addiert kein Brom, es besitzt keine vollwertige Doppelbindung mehr, denn die vier Phenylreste haben den beiden Kohlenstoffatomen mehr als vier Valenzeinheiten entnommen. Es verbleibt für die Verknüpfung der beiden Diphenylmethylreste demnach nur eine vollwertige Valenz nebst einer Restvalenz. Diese Restvalenz ist nicht mehr genügend, um Brom zu addieren, sie hält im Dichlortetraphenylaethan die Halogenatome nur locker gebunden, so dass fast alle Reaktionen dieses Körpers zur Abspaltung von Chlor oder Salzsäure führen, ohne dass dabei Substitution stattfindet. Wir können Triphenylchlormethan mit dem Dichlortetraphenylaethan in Parallele setzen; mittels Silber gibt dieses leicht Tetraphenylaethylen, jenes Hexaphenylaethan (Triphenylmethyl). Das Tetraphenylaethan entspricht dem Triphenylmethan insofern, als beide Kohlenwasserstoffe sich durch ihre Fähigkeit Kristallbenzolverbindungen zu geben, auszeichnen, eine Wirkung der Affinität der intramolekular ungenügend beschäftigten Wasserstoffatome. Ebenso erklärt sich aus diesem Zusammenhang die leicht erfolgende Spaltung des Benzpinakons in Benzophenon und Benzhydrol, die beim Schmelzpunkt eintritt und die seinerzeit [1]) auf's höchste überrascht hat. Analoge Erscheinungen, welche auf eine ungenügend feste Bindung der beiden Aethankohlenstoffatome zurückgeführt werden müssen, machen sich auch beim Pentaphenylaethan und beim Pentaphenylaethanol geltend.

Schmidlin [2]) hat auf eine Konsequenz aufmerksam gemacht, die sich aus der Wernerschen Anschauung über die geringe Bindefestigkeit von Triphenylmethylresten ergibt.

[1]) *Linnemanns* „Isobenzpinakon", Ann. 133, 30 (1865). *Thörner* und *Zincke*, Ber. 10, 1474 (1877).

[2]) Ber. 41, 439 (1908).

Wenn das Chlor- oder Wasserstoffatom, vermöge ungenügender Beanspruchung ihrer Valenz durch den Triphenylmethylrest, die Fähigkeit hat, mit einem überschüssigen Valenzbetrag leicht Additionsverbindungen einzugehen, so dürfen wir auch erwarten, dass mehrwertige Atome, die mit dem Triphenylmethylrest in Bindung treten, ihren unabgesättigten Valenzbetrag zur Verstärkung der Bindefestigkeit der mit diesen mehrwertigen Atomen anderweitig verbundenen Elemente benützen.

Als erstes Beispiel für diese Verteilungsverhältnisse der Valenz wurde das Triphenylessigsäurechlorid erkannt, bei dem die Bindung zwischen Triphenylmethylrest und Carbonylgruppe eine sehr lockere ist, während das Chloratom mit dem Carbonylkohlenstoff ausserordentlich fest verbunden ist und sich viel schwerer abspalten lässt wie im Triphenylchlormethan

$$(C_6H_5)_3C \cdots CO \quad Cl.$$

Dieselben abnormen Stabilitätsverhältnisse treffen wir bei den Estern der Triphenylessigsäure und insbesondere beim Nitril und Säureamid der Triphenylessigsäure, welches sich auch ausserordentlich schwer verseifen lässt.

$$(C_6H_5)_3C \quad CO — NH_2.$$

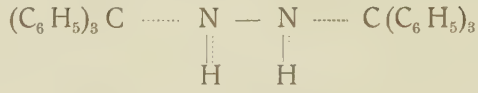
Natürlich wird sich diese vermehrte Bindefestigkeit bei dem Säurechlorid und Säureamid nicht allein zwischen dem Carbonylkohlenstoff und dem Chloratom beziehungsweise der Aminogruppe geltend machen, sondern sie wird auch zwischen dem Carbonylkohlenstoff und dem Sauerstoff in Wirksamkeit treten. So ist der gänzliche Mangel an Eigenschaften eines Ketons beim β-Benzpinakolin zu erklären.

$$(C_6H_5)_3 \cdot C \quad \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{}{C}} = O$$

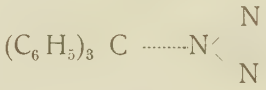
Die von *Wieland*[1]) beobachtete, auffallend schwere Oxy-

[1]) Ber. 42, 3021 (1909).

dierbarkeit bei Hydrazotriphenylmethan steht ebenfalls in gutem Einklang mit dieser Theorie.



Ebenso erscheint die Stabilisierung der äusserst unbeständigen Azidgruppe durch die Verbindung mit dem Triphenylmethylrest als selbstverständlich.



Dieses Triphenylmethylazid ist eine auffallend beständige Verbindung.

[1]) *Wieland,* Ber. 42, 3026 (1909).

Experimenteller Teil.

I. Hexahydrotriphenylmethan.

Erstes Kapitel.

Hexahydrotriphenylcarbinol.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Hexahydrotriphenylcarbinols diente Bromcyclohexan, welches nach der Methode von *Baeyer* durch Erhitzen von Cyclohexanol und Bromwasserstoffsäure im Rohr erhalten wurde.

Darstellung von Bromcyclohexan.

In einer Reihe von Versuchen wurde Cyclohexanol in das Bromid übergeführt nach folgender Methode:

100 g Cyclohexanol werden im Einschlussrohr mit dem doppelten Volumen von, bei 0.° gesättigter, Bromwasserstoffsäure zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Der gesamte Rohrinhalt wird mit Wasser in einen Scheidetrichter gespült, mit Wasser ausgeschüttelt und hierauf das Bromcyclohexan mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen und Filtrieren der ätherischen Lösung wird der Aether abdestilliert und das Bromcyclohexan einer Destillation unterworfen. Es siedet bei 161°—162°. Es wurden durchschnittlich aus 100 g Cyclohexanol 126 g Bromcyclohexan gewonnen.

Darstellung von Hexahydrobenzoësäure.

$C_6H_{11} \cdot COOH$.

Es wurde die Methode von *Zelinsky* mit einigen experimentellen Abänderungen angewendet.

130 g Bromcyclohexan werden mit 38 g trockenem Magnesiumpulver unter Zusatz von etwas Jod und 500 ccm trockenem Aether in Reaktion gebracht und 1½ Stunden im Sieden erhalten. Nach Beendigung der Reaktion wird vom Magnesium abfiltriert. Das Filtrat wird hierauf am Rückflusskühler wieder zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wird nun während 1½ Stunden ein Strom trockener Kohlensäure eingeleitet. Der Kolbeninhalt wird hernach im Scheidetrichter mit Wasser und Salzsäure vorsichtig zersetzt und mit Aether aufgenommen. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser wird die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Abtrennen der Lauge vom Aether wird erstere zur völligen Entfernung des Aethers mit Paraffinschnitzeln durchgeschüttelt, filtriert und mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Die Hexahydrobenzoësäure scheidet sich hierbei als farbloses Oel aus, das mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische Schicht wird mit etwas Chlorcalcium getrocknet, filtriert und eingedampft. Der farblose Rückstand erstarrt nach dem Erkalten in Kristallen vom Schmelzpunkte 27°—29°.

Die Ausbeute beträgt etwa 50 g Hexahydrobenzoësäure.

Darstellung des Hexahydrobenzoësäureaethylesters.

$C_6H_{11} \cdot COO\,C_2H_5$.

Zur Esterifizierung verwendete ich 50 g Hexahydrobenzoësäure. Diese wurden in 50 ccm. Aethylalkohol gelöst. Nach dem Sättigen mit trockenem Chlorwasserstoffgas in der Kälte, wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht unter gleichzeitigem Durchleiten von trockener Salzsäure. Hierauf wurde der überschüssige Alkohol vollständig verjagt und der Ester destilliert. Er siedet zwischen 193°—195° und geht als ein farbloses, intensiv riechendes Oel über, welches sich durch einen ausserordentlich fest anhaftenden Geruch kennzeichnet, der namentlich in grosser Verdünnung sich sehr unangenehm bemerkbar macht. Die Ausbeute von Ester betrug 40 g.

Darstellung des Hexahydrotriphenylcarbinols.

$C_6 H_{11} \cdot C(OH) (C_6 H_5)_2$.

Zu einer Lösung von Phenylmagnesiumjodid in absolutem Aether, welche aus 87 g Jodbenzol und 10,4 g Magnesium dargestellt worden war, wurden nach dem Abfiltrieren des Magnesiumüberschusses 18 g Hexahydrobenzoësäureaethylester in ätherischer Lösung zugesetzt. Schon beim Zufliessen des ersten Tropfens trat eine äusserst lebhafte Reaktion ein. Nachdem die Gesamtmenge an Ester eingetragen war, wurde noch weitere drei Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Zersetzen der komplexen Magnesiumverbindung mit Wasser und verdünnter Salzsäure wurde die ätherische Lösung getrocknet und filtriert. Nach dem Abdampfen derselben hinterblieb ein nicht kristallisierbares Oel. Das Hexahydrotriphenylcarbinol wird hierbei durch das nahezu den gleichen Schmelzpunkt zeigende Diphenyl in Lösung gehalten. Zur vollständigen Entfernung des Diphenyls wurde das Oel deshalb drei Stunden mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde mit Aether aufgenommen, der Aether fast vollständig verjagt, und der zurückbleibende braune Sirup in niedrig siedendem Petroläther gelöst und mehrere Tage im Eisschrank stehen gelassen. Das Carbinol scheidet sich hierbei in ziemlich grossen, farblosen Kristalldrusen ab, die, auf Ton gepresst und mit ganz wenig Petroläther gewaschen, aus Petroläther wiederholt umkristallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 7 g reines Carbinol.

0,1327 g Subst. 0,4162 g CO_2 0,0979 H_2O

$C_{19} H_{22}O$ Ber. C 85,71 H 8,27

Gef. C 85,54 H 8,20

Eigenschaften: Cyclohexyldiphenylcarbinol bildet farblose, spiessige Kristalle vom Schmelzpunkte 70°—71° (korr. 71° bis 72°). In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv gelber Farbe, zeigt also auch die bei Triphenylcarbinol beobachtete Halochromie. Bei andauernder Einwir-

kung von konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Lösung dunkelbraun und es entsteht eine Sulfoverbindung, welche sowohl in Wasser als auch in Alkalien sehr leicht löslich ist. Mit Eisessig gekocht, geht das Carbinol unter Wasserabspaltung in Diphenylcyclohexylidenmethan über.

Löslichkeit: Die Substanz ist in Petroläther, Ligroin und Alkohol in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht löslich, ebenso wie in Benzol, Aether und Chloroform.

Versuch zur Darstellung des Hexahydrotriphenylcarbinols aus käuflicher Hexahydrobenzoësäure.

Zur Darstellung des Cyclohexyldiphenylcarbinols ist es unbedingt notwendig, von ganz reiner Hexahydrobenzoësäure auszugehen.

Dies bewies ein Versuch, der mit käuflicher Hexahydrobenzoësäure (Kahlbaum) ausgeführt wurde.

3 g der käuflichen Säure wurden mit 10 g absolutem Alkohol versetzt und unter Kühlung wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler wurde der überschüssige Alkohol verjagt und der Ester destilliert. Das bei 192°—194° übergehende Destillat wurde mit aus 15 g Jodbenzol und 5 g Magnesium dargestelltem Phenylmagnesiumjodid in Reaktion gebracht. Nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure ergab die ätherische Lösung einen Eindampfrückstand, der beim Verrühren mit Petroläther ein farbloses Kristallpulver abschied. Nach wiederholtem Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 130°—135°. Es wurden jedoch nur geringe Mengen von diesem Carbinol erhalten, das wohl aus einer, der Hexahydrobenzoësäure als Verunreinigung beigemengten Säure entstanden war. Hexahydrotriphenylcarbinol konnte bei dieser Art der Verarbeitung nicht in kristallisierter Form erhalten werden.

Abgekürztes Verfahren zur Darstellung von Hexahydrobenzoësäureaethylester mittels Chlorkohlensäureester.

Man kann unter erheblicher Abkürzung des Verfahrens den Hexahydrobenzoësäureaethylester auch direkt aus Bromcyclohexan und Chlorkohlensäureester darstellen.

58 g Bromcyclohexan werden mit 11 g trockenem Magnesiumpulver und 250 ccm absolutem Aether unter Zusatz von etwas Jod in Reaktion gebracht und 1 Stunde lang im Sieden erhalten. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Magnesiums wurde die siedende Lösung tropfenweise mit 78 g in absolutem Aether gelöstem Chlorkohlensäureaethylester versetzt. Unter lebhaftem Aufsieden entsteht eine milchige Trübung des Kolbeninhaltes. Nach dreistündigem Sieden wurde im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb ein stark riechendes Oel, das destilliert wurde. Der grösste Teil ging bei 193°—195° über und war reiner Hexahydrobenzoësäureaethylester. Die Ausbeute betrug 25 g.

Einwirkung des mittels Chlorkohlensäureaethylesters dargestellten Hexahydrobenzoësäureaethylesters auf Phenylmagnesiumbromid.

Darstellung von Diphenylcyclohexylidenmethan.

$$C_6H_{10} : C(C_6H_5)_2.$$

Eigentümlicherweise gelingt es nicht, durch Einwirkung des mit Chlorkohlensäureaethylester dargestellten Hexahydrobenzoësäureaethylesters auf Phenylmagnesiumjodid das gewünschte Carbinol zu erhalten. Man erhält ausschliesslich das aus dem Carbinol durch Wasserabspaltung entstehende Diphenylcyclohexylidenmethan, das *Hell* und *Schaal*[1]) schon

[1]) Ber. 40, 4162 (1907).

erhalten haben, als sie die Darstellung des Carbinols versuchten.

Die Ursache scheint darin zu liegen, dass das Carbinol bei Gegenwart von Salzsäure äusserst leicht Wasser abspaltet. Da sich der Hexahydrobenzoësäureaethylester vom Chlorkohlensäureester nur unvollkommen trennen lässt, so dürfte letzterer selbst oder dessen Zersetzungsprodukte die Wasserabspaltung herbeiführen.

50 g Jodbenzol wurden mit 7 g Magnesiumpulver und trockenem Aether in Reaktion gebracht und nach 1½ Stunden Reaktionsdauer vom Magnesium abfiltriert. Zu diesem zum Sieden erhitzten Filtrat wurden 11,3 g Hexahydrobenzoësäureaethylester zugesetzt. Nach dreistündigem Sieden wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, mit Aether aufgenommen und nach Verdampfen desselben mit Wasserdampf längere Zeit destilliert zur Entfernung des vorhandenen Diphenyls. Der Rückstand wurde zuerst mit Aether wieder aufgenommen und nach dem Einengen mit niedrig siedendem Petroläther versetzt. Es scheidet sich nach längerem Stehen ein Körper aus, der in prismatischen Kristallen, vom Schmelzpunkt 148° bis 150° kristallisiert. Aus dem Filtrat schieden sich nach weiterem Einengen kleine farblose Nadeln ab, die, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther, den scharfen Schmelzpunkt 82° -83° zeigten und durch die Schmelzpunktmischprobe mit Diphenylcyclohexylidenmethan identifiziert wurden.

Eine nähere Besprechung dieses Körpers findet im zweiten Kapitel dieser Abhandlung statt.

Die erste Kristallabscheidung konnte nach wiederholtem Umkristallisieren auf den konstanten Schmelzpunkt 158°—159° gebracht werden und liess sich mit Triphenylcarbinol identizieren. Diese Substanz war offenbar durch die Einwirkung des Phenylmagnesiumjodides auf eine geringe Verunreinigung von Chlorkohlensäureester entstanden.

Auf obigem Wege erhielt man am raschesten das Diphenylcyclohexylidenmethan und auch die Ausbeute bei die-

sem Verfahren ist eine gute. Aus 11 g Hexahydrobenzoësäureaethylester wurden 5,9 g Diphenylcyclohexylidenmethan gewonnen.

Zweites Kapitel.

Umwandlungsprodukte des Hexahydrotriphenylcarbinols.

Hexahydrotriphenilmethan.

$C_6H_{11}CH \cdot (C_6H_5)_2$

Darstellung durch Reduktion des Carbinols mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

5 g reines Carbinol werden in fein pulverisiertem Zustande mit 10 g rotem Phosphor und 125 g rauchender Jodwasserstoffsäure, vom spez. Gew. 1,96, im Einschlussrohr sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Hierauf wird der Rohrinhalt mit Wasser in einen Scheidetrichter hineingespült und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Filtrieren wird der Aether vollständig verdampft und es hinterbleibt ein gelbliches Oel, welches auch nach längerem Stehen keine Kristalle abscheidet. Erst nach zweitägigem Stehen im Exsikkator erstarrt die ganze Masse zu einem Kristallbrei, welcher nun, auf Ton gepresst und mit sehr wenig Petroläther gewaschen, eine rein weiss gefärbte Substanz hinterlässt. Zum Waschen darf jodoch nur sehr wenig Petroläther verwendet werden, da die Substanz auch in der Kälte darin äusserst leicht löslich ist. Die Ausbeute beträgt 2,5 g. Nun wurde das Produkt in heissem Alkohol gelöst. Es schieden sich farblose, prismatische Kristalle vom konstanten Schmelzpunkt 56° (corr. 59°) ab.

0,1214 g Subst.	CO_2	0,4048	H_2O	0,0973
0,1200 g „	CO_2	0,4000	H_2O	0,0971
$C_{19}H_{22}$	Ber. C	91,2	H	8,8
	Gef. „	90,94	„	8,9
	„	90,88	„	8,98

Eigenschaften: Das vollkommen reine Präparat kristallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen, vom Schmelzpunkt 56° (corr. 59°). Die Kristalle zeigen auch nach zweimal 24-stündigem Stehen im Exsikkator keinen Gewichtsverlust, sie bilden also mit Alkohol keine Kristallverbindung. In konzentrierter Schwefelsäure ist der Kohlenwasserstoff vollständig unlöslich und gibt auch keine Farbenreaktion.

Löslichkeit: Hexahydrotryphenylmethan ist in allen organischen Lösungsmitteln sowohl in der Kälte als auch in der Hitze sehr leicht löslich. In Alkohol ist es noch am wenigsten löslich.

Darstellung durch Reduktion des Carbinols mit metallischem Natrium und Amylalkohol.

Es gelang mir auch auf diesem Wege, den gewünschten Kohlenwasserstoff zu erhalten.

1 g fein pulverisiertes Carbinol wurde in zirka 30 g Amylalkohol gelöst. In einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 5 g geschmolzenes Natrium mit dieser Lösung übergossen. Nachdem sich alles Natrium vollständig aufgelöst hatte, wurde das Reaktionsprodukt nochmals in derselben Weise mit 5 g geschmolzenem Natrium in Reaktion gebracht, und zur vollständigen Lösung des Natriums weitere 30 g Amylalkohol zugefügt Nun wurde bis zur Lösung des Natriums über freier Flamme erhitzt. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser vorsichtig zersetzt, unter Zusatz von etwas Salzsäure im Scheidetrichter getrennt und gewaschen. Die amylalkoholische Lösung wurde nun zur Abtreibung des Amylalkohols mit Wasserdampf destilliert und das Reaktionsprodukt, ein gelbes Oel, wurde mit Petroläther aufgenommen und eingedampft. Auch hier schieden sich erst nach dreitägigem Stehen im Exsikkator Kristalle ab, welche, auf Ton gepresst und mit Alkohol gewaschen, aus Alkohol umkristallisiert wurden und durch den Schmelzpunkt 56° mit dem Hexahydrotriphenylmethan identifiziert wurden. Die Ausbeute betrug 0,5 g reines Methan.

Weitere Reduktionsversuche des Hexahydrotriphenylcarbinols.

Ein Versuch, durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die feuchte ätherische Lösung des Carbinols zu reduzieren, lieferte kein befriedigendes Resultat.

0,1 g Carbinol wurde in feuchtem Aether gelöst und nach und nach wurden in die Lösung 3 g Natriumschnitzel eingetragen. Nun wurde vorsichtig Wasser tropfenweise zugesetzt bis zur vollständigen Lösung des Natriums. Der Eindampfrückstand der, mit Wasser gewaschenen, ätherischen Lösung bildete ein harziges Produkt, das seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte.

Ein Reduktionsversuch mit Zinkstaub und heissem Eisessig, sowie schon die blosse Einwirkung von kochendem Eisessig, führte zur Abspaltung von Wasser unter Bildung von Diphenylcyclohexylidenmethan. Näheres darüber folgt weiter unten.

Versuch zur Darstellung von Hexahydrotetraphenylmethan aus Triphenylchlormethan und Cyclohexylmagnesiumbromid.

Nachdem es *Gomberg* [1]) und *Freund* [2]) gelungen war, durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Triphenylchlormethan, Tetraphenylmethan zu erhalten, war es naheliegend, auch die Reaktion der hexahydrierten Phenylmagnesiumverbindung auf Triphenylchlormethan zu untersuchen.

10 g Bromcyclohexan wurden in einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 2 g Magnesium, etwas Jod und 100 ccm Aether auf dem Wasserbade in Reaktion gebracht und nach $1^1/_2$stündigem Erwärmen vom Magnesium abfiltriert. Gleichzeitig wurde eine Lösung von 19 g Triphenylchormethan in Benzol zur Lösung von Cyclohexylmagnesiumbromid allmählich zugesetzt. Es trat schon in der Kälte eine

[1]) Ber. 39, 1463 (1906).
[2]) Ber. 39, 2237 (1906).

lebhafte Reaktion ein unter Rotfärbung des Gemisches. Nun wurde während einer Stunde erwärmt und hierauf mit Wasser und Salzsäure zersetzt, im Scheidetrichter getrennt, gewaschen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium eingedampft. Es findet bald eine starke Abscheidung von Kristallen statt, welche wiederholt aus Benzol umkristallisiert, in kleinen, farblosen Prismen ausfallen und den Schmelzpunkt 158° (corr. 160°) zeigten. Eine Mischprobe mit Triphenylcarbinol zeigte die Identität beider Substanzen.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cyclohexan in Tetrachlorkohlenstoff.

In 8 g, mit Chlorcalcium getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff werden 20 g Cyclohexan gelöst und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung werden nach und nach 7 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch weitere $1^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt und hierauf mit Wasser und Salzsäure unter guter Kühlung zersetzt. Nun wurde im Scheidetrichter mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Aether eingedampft. Es hinterblieb ein brauner, harziger Rückstand, welcher wieder in Aether gelöst und mit Petrolaether ausgefällt wurde. Nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Ton wurde der Körper wieder mit Aether aufgenommen, konnte jedoch selbst nach mehrmaligem Fällen mit Petroläther nicht zur Kristallisation gebracht werden. Die Substanz bildete ein gelbes, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 180°—190°. Der Körper wurde nicht weiter untersucht. Ausbeute 0,05 g.

Die, nach dem Filtrieren, hinterbliebene Mutterlauge, ergab nach dem Eindampfen des Aethers und Petroläthers einen sirupartigen Rückstand, der im Vacuum bei 50 mm Druck destilliert wurde. Man erhielt zwei Fraktionen, die erste vom Siedepunkt 80°—100° und die zweite vom Siedepunkt 160°—300°. Es hinterblieb ein nicht destillierbarer Rückstand im Kolben.

Versuch zur Darstellung von Hexahydrotriphenylchlormethan.

1 g des reinen Carbinols vom Schmelzpunkte 71°—72° wurde in fein pulverisiertem Zustande in Petroläther gelöst und unter guter Kühlung mit Eis und Kochsalz wurde während 1½ Stunden ein trockener Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet. Hierauf wurde kurz erwärmt und die Lösung über Stangenkali im Vacuumexsikkator eingedampft. Nach zwei Tagen kristallisierte ein farbloser, blätteriger Körper aus, welcher in Petroläther, Ligroin und Benzol sehr leicht löslich war. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 72°. Durch eine Mischprobe mit Carbinol konnte der Körper als unverändertes Ausgangsmaterial erkannt werden, welches quantitativ wieder zurückgewonnen wurde.

Derselbe Versuch wurde mit Aether als Lösungsmittel nochmals wiederholt, unter gleichzeitigem dreistündigem Erwärmen, während des Einleitens von Chlorwasserstoff. Nach dem Verdampfen im Vacuumexsikkator hatten sich Kristalle abgeschieden, die halogenfrei waren und nach dem Umkristallisieren aus Aether den Schmelzpunkt 83° zeigten. Der Körper wurde durch die Schmelzpunktmischprobe mit dem von *Hell* und *Schaal* dargestellten Cyclohexylidendiphenylmethan identifiziert.

Einwirkung von Cyclohexylmagnesiumbromid auf Benzophenonchlorid.

Die Magnesiumverbindung wurde dargestellt aus 6,9 g Bromcyclohexan, 1,5 g Magnesiumpulver und 100 g trockenem Aether unter Zusatz von etwas Jod. Das Gemisch wurde 1½ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade in Reaktion gehalten und hierauf abfiltriert. In die erkaltete Lösung liess ich langsam unter guter Kühlung und stetem Umrühren eine Lösung von 10 g Benzophenonchlorid in wenig trockenem Aether zufliessen. Es entstand sofort ein

dicker weisser Niederschlag von Magnesiumchlorid. Das Filtrat, das eine braungelbe Färbung angenommen hatte, schied abermals einen Niederschlag aus, der jedoch ebenfalls nur aus Magnesiumchlorid bestand. Nachdem auch diese Abscheidung abfiltriert worden war, blieb die Lösung klar und wurde nun mit Wasser und Salzsäure zersetzt, im Scheidetrichter getrennt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Einengen der ätherischen Lösung im Vacuum schieden sich kleine farblose Kristalle ab, die, aus Aether umkristallisiert, den Schmelzpunkt 172° (corr. 174°) zeigten. Die Ausbeute betrug 0,9 g.

Der Versuch wurde nochmals in gleicher Ausführung wiederholt, unter Anwendung von 20 g Bromcyclohexan und 4,5 g Magnesium. Die erhaltene Lösung wurde diesmal nach dem Abfiltrieren des Magnesiums in eine Lösung von 30 g Benzophenonchlorid eingegossen und das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde stehen gelassen. Auch hier fand wie beim ersten Versuch sofortige Abscheidung von Magnesiumchlorid statt. Nach Zersetzen, Trocknen und Eindampfen kristallisierte aus der ätherischen Lösung die Substanz in kleinen farblosen Kristallen aus, welche nach dem Umkristallisieren aus Aether ebenfalls den Schmelzpunkt 175° (corr. 177°) aufwiesen. Die Ausbeute betrug 4,1 g reine Substanz.

Die Analyse und die weitere Untersuchung der Substanz zeigte, dass nicht das erwartete Hexahydrotriphenylchlormethan, sondern ein Dehalogenierungsprodukt des Benzophenonchlorids, das symm. Dichlortetraphenylaethan, entstanden war.

Die Analysenresultate, sowie die eingehendere Untersuchung dieses Körpers sind im zweiten Teil dieser Arbeit näher ausgeführt.

Führt man endlich den Versuch mit einem Ueberschuss an Hexahydrophenylmagnesiumbromid aus, so findet vollständige Chlorabspaltung im Benzophenonchlorid statt und es resultiert Tetraphenylaethylen.

20 g Bromcyclohexan wurden mit 4 g Magnesiumpulver, 100 g trockenem Aether und etwas Jod in Reaktion gebracht.

Nach dem Filtrieren wurden 10 g Benzophenonchlorid, in absolutem Aether gelöst, hinzugefügt. Die Reaktion tritt spontan ein unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlages. Nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde vom Niederschlage abfiltriert, das Filtrat mit Wasser und Salzsäure zersetzt und der Aether auf dem Wasserbade eingedampft. Die sich abscheidende Substanz wurde auf Ton gepresst und mit Ligroin gewaschen. Sie zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 222° (corr. 228°). Eine Mischprobe mit Tetraphenylaethylen liess beide Substanzen als identisch erscheinen.

0,2019 g Subst.	0,6956 g CO_3	0,1148 H_2O
$C_{26}H_{20}$	Ber. C 93,97	H 6,02
	Gef. C 93,94	H 6,36

Abspaltung von Wasser aus dem Hexahydrotriphenylcarbinol.

Bildung von Diphenylcyclohexylidenmethan.

Wie schon früher erwähnt wurde, führten alle Versuche, das Carbinol in das Carbinolchlorid überzuführen, nicht zum Erfolg, sondern die Salzsäure wirkte nur wasserabspaltend und als Produkt erhielt man ausschliesslich Diphenylcyclohexylidenmethan vom Schmelzpunkte 83° (corr. 84°). In derselben Weise wirkte auch Jodwasserstoff und ebenso Eisessig.

Einwirkung von Jodwasserstoff auf Hexahydrotriphenylcarbinol.

1,2 g Carbinol wurden in Aether gelöst und während zwei Stunden wurde ein Strom Jodwasserstoff unter guter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Nach häufigem Umschütteln wurde noch eine Stunde in der Kälte stehen gelassen, hierauf im Scheidetrichter getrennt, ausgewaschen, mit wenig verdünnter Natronlauge geschüttelt, nochmals mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Eindampfen im Vacuum und Umkristallisieren aus Aether

konnte ich auch hier Diphenylcyclohexylidenmethan vom Schmelzpunkte 83° (corr. 84°) als Reaktionsprodukt nachweisen, welches durch eine Schmelzpunktmischprobe mit dem Kohlenwasserstoff identifiziert wurde. Ein Jodid war nicht entstanden.

Einwirkung von Eisessig auf Hexahydrotriphenylcarbinol.

0,5 g pulverisiertes Carbinol wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit 20 ccm Eisessig versetzt und während 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Carbinol ging vollständig in Lösung. Dieselbe wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, wobei sich die Substanz in etwas harziger Form vollständig abschied. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Ablassen der wässerigen Lösung wurde die ätherische Schicht zur Entfernung der Essigsäure wiederholt mit Wasser geschüttelt. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung kristallisierte die Substanz in kleinen, prismatischen Kristallen aus, welche, nach dem Umkristallisieren aus Aether, durch eine Mischprobe mit reinem Diphenylcyclohexylidenmethan identifiziert wurde.

Reduktionsversuch
des Carbinols mit Zinkstaub und Eisessig.

Auch dieser Versuch führte nicht zu einer Reduktion des Carbinols, sondern der Eisessig spaltete einfach Wasser ab und bildete Diphenylcyclohexylidenmethan.

0,1 g Carbinol wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und mit etwas Zinkstaub versetzt. Nach dem Kochen über freier Flamme wurde der Kolbeninhalt nach einer halben Stunde mit Wasser versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und die essigsaure Lösung im Scheidetrichter abgelassen. Die ätherische Schicht wurde dann vom ungelösten Zinkstaub abfiltriert und mit Sodalösung neutralisiert, nochmals ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium eingeengt. Nach dem Umkristallisieren aus Aether wurde die Substanz mit Diphenylcyclohexylidenmethan durch eine Mischprobe identifiziert.

Kondensationsversuch
mit Hexahydrotriphenylcarbinol und Anilin.

1 g Carbinol wurde mit 0,5 g reinem Anilin und 30 g Eisessig auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Ein Farbenumschlag konnte nicht beobachtet werden. Nach einer Stunde wurde das Reaktionsprodukt im Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und das sich ausscheidende Produkt mit Aether aufgenommen. Nach dem Ausschütteln mit Aether wurde dieser mit alkalischem Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Es schieden sich kleine Kristalle ab, welche, aus Aether nochmals umkristallisiert, den Schmelzpunkt 83° zeigten und mit Diphenylcyclohexylidenmethan identisch befunden wurden. Ausbeute 0,3 g.

Die essigsaure Lösung wurde nochmals mit Aether ausgeschüttelt und im Scheidetrichter vom Aether getrennt. Die saure Lösung wurde mit Natronlauge stark alkalisiert. Die auftretende Fällung wurde in Aether gelöst und der Eindampfrückstand der ätherischen Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert. Nachdem alles Anilin abgetrieben war, wurde der Rückstand aus Aether umkristallisiert. Er bestand ausschliesslich aus Acetanilid vom Schmelzpunkte 112°.

Diphenylcyclohexylidenmethan

$C_6H_{10} : C(C_6H_5)_2$.

Diphenylcyclohexylidenmethan kristallisiert in schönen prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkte 83° (corr. 84°). In konzentrierter Schwefelsäure ist es im Gegensatz zum Carbinol nicht löslich und zeigt auch keine Gelbfärbung.

Löslichkeit: Die Substanz ist in niedrig siedendem Petroläther, Ligroin, in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Aether löst sie in der Kälte mässig, warm sehr leicht. Chloroform und Benzol lösen sowohl in der Kälte als auch in der Wärme sehr leicht.

0,1882 g Subst. CO_2 0,6316 g H_2O · 0,1372 g

$C_{19}H_{20}$ Ber. C 91,93; H 8,06 %

Gef. C 91,52; H 8,09 %

Reduktionsversuch
des Diphenylcyclohexylidenmethans mit Platinschwarz.

Das Platinschwarz wurde nach der Methode von *Loew*[1]) dargestellt.

50 g Platinichlorwasserstoffsäure werden in 50—60 ccm Wasser gelöst und mit 70 ccm einer 50 % Formaldelydlösung gemischt, dann werden unter guter Kühlung 50 g Natronlauge 1 : 1 zugesetzt. Der grösste Teil des Metalles wird sofort abgeschieden. Filtriert man nach zwölfstündigem Stehen auf dem Saugfilter ab, so geht eine gelbe Lösung durch das Filter, welche beim Kochen noch etwas Metall abscheidet. Ist der grösste Teil Kochsalz und Natriumformiat ausgewaschen, so läuft eine tiefschwarze Flüssigkeit ab. Man unterbricht das Auswaschen einige Zeit und wiederholt es wieder. Die Flüssigkeit filtriert dann farblos. Aus dem feinen Schlamm wird nun eine lockere Masse, welche bis zur Entfernung des Kochsalzes ausgewaschen wird. Nach dem Abpressen wird über Schwefelsäure getrocknet.

0,5 g des Kohlenwasserstoffes wurden in der zwanzigfachen Menge trockenem Aether gelöst und mit 0,5 g nach oben beschriebener Methode dargestelltem Platinschwarz versetzt. Nun leitet man während fünf Stunden einen trockenen Strom Wasserstoff durch die Lösung. Nach Ablauf von fünf Stunden wird der Aether abgedampft und zur Trennung des beim Einleiten von Wasserstoff als Organosol in Lösung gegangenen Platins wiederholt gelöst und wieder abgedampft, wobei das gelöste Metall sich abscheidet. Nach dem Eindampfen und Umkristallisieren erhielt ich das unveränderte Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 83° zurück. Die erwartete Reduktion des Kohlenwasserstoffes zu Hexahydrotriphenylmethan war nicht erfolgt.

Einwirkung von Brom auf Diphenylcyclohexylidenmethan.

0,13 g Diphenylcyclohexylidenmethan wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer 4%-igen Bromlösung

[1]) Ber. 23, 289 (1898).

in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Lösung addiert Brom, unter gleichzeitiger Substitution, erkennbar an der Abspaltung von Bromwasserstoff. Die Lösung hinterliess ein Oel, das kristallinisch erstarrte. Nach dem Waschen mit Ligroin zeigten die Kristalle den Schmelzpunkt 155° unter Gasabspaltung.

Addition von Chlorwasserstoffsäure an Diphenylcyclohexylidenmethan.

Chlorcyclohexyldiphenylmethan

$C_6H_{10}Cl \cdot CH(C_6H_5)_2$

2,3 g Diphenylcyclohexylidenmethan werden in zirka 20 ccm Benzol gelöst und zum Sieden erwärmt. In die siedende Lösung wird während $1^1/_2$ Stunden ein trockener Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Benzollösung wird auf dem Wasserbade eingeengt, worauf sich beim Verdunsten farblose Kristalle abscheiden, die auf Ton gebracht und mit Aether vom anhaftenden Oel befreit wurden. Nach dem Umkristallisieren aus Aether zeigte das Chlorid den Schmelzpunkt (118°—120°). Die Ausbeute betrug 0,9 g.

0,1995 g Subst.	Ag Cl	0,1094
$C_{19}H_{22}Cl$	Ber. Cl	12,50
	Gef.	13,32

Eigenschaften: Das Additionsprodukt bildet kleine, farblose, blätterige Kristalle vom Schmelzpunkt 118°—120°. Mit Wasser spaltet es selbst beim Kochen keine Salzsäure ab.

Löslichkeit: Die Substanz ist in Petroläther und Ligroin in der Kälte schwer, in der Wärme mässig löslich. Aether löst es schon in der Kälte ziemlich leicht, in warmem Aether, kaltem Benzol und Chloroform ist die Substanz sehr leicht löslich.

Abspaltung von Salzsäure im Chlorcyclohexyldiphenylmethan.

0,5 g des Chlorides wurden in Benzollösung mehrere Tage mit mehrmals erneuerter Kalilauge (conc. 1 : 3) am

Rückflusskühler erwärmt. Hierauf wurde im Scheidetrichter getrennt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und nach Trocknen mit Chlorcalcium und Filtrieren auf dem Wasserbade eingeengt. Die sich abscheidende Kristallmasse wurde aus Aether umkristallisiert. Es scheiden sich farblose, halogenfreie Kristalle ab vom Schmelzpunkte 132°. Ausbeute 0,15 g.

0,1198 g Subst. CO_2 0,3451 g H_2O · 0,0785 g
Gef. C · 78,53 H 7,27

Addition von Bromwasserstoffsäure an Diphenylcyclohexylidenmethan.

Bromcyclohexyldiphenylmethan.

$C_6H_{10}Br \cdot CH \cdot (C_6H_5)_2$.

2 g fein pulverisiertes Diphenylcyclohexylcarbinol werden im Einschlussrohr mit 50 g, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Hierauf wird der Rohrinhalt mit Chloroform aufgenommen, worin die Substanz leicht in Lösung geht, im Scheidetrichter gut mit Wasser ausgewaschen und von demselben getrennt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abfiltrieren von diesem wird die Lösung eingeengt und mit Aether versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich kleine, farblose, glänzende Kristalle ab, welche nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 120° (corr. 121,5) zeigten.

0,1290 g Subst. AgBr 0,0740
$C_{19}H_{21}Br$ Ber. — 24,32
Gef. = 24,41

Eigenschaften: Das Bromid kristallisiert in reinem Zustande in kleinen, prismatischen Kristallen von starkem Glasglanz. Sie schmelzen bei 123° (corr. 125°) unter Gasabspaltung.

Löslichkeit: Die Substanz löst sich in Ligroin und Petroläther weder in der Hitze noch in der Kälte; fast ebenso schwer löst sie sich in kaltem und warmem Aether, leichter dagegen in heissem Alkohol. Warmes Chloroform und Benzol sind gute Lösungsmittel.

Drittes Kapitel.

Hexahydromalachitgrün.

Es bestand die Möglichkeit, durch analoge Reaktionen, wie sie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben wurden, zu hexahydrierten Triphenylmethanfarbstoffen zu gelangen. Als Ausgangsmaterial für diese Versuche diente Cyclohexylmagnesiumbromid und dieses wurde mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in Reaktion gebracht. Durch Kondensation des so erhaltenen Benzhydrols gelang es mir auch, die Leukobase des Hexahydromalachitgrüns darzustellen.

p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH)(C_6H_{11})$.

60 g Bromcyclohexan werden mit 17 g Magnesium und 500 ccm absolut trockenem Aether unter Zusatz von etwas Jod am Rückflusskühler auf dem Wasserbade in Reaktion gebracht und nach Beendigung derselben noch weitere 1½ Stunden erwärmt. Nach dem Abfiltrieren der Phenylmagnesiumbromidlösung von überschüssigem Magnesium wird die Lösung wieder auf dem Wasserbade schwach erwärmt und unter kräftigem Umschütteln eine Lösung von 30 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in Aether eingetropft. Die Reaktion verursacht heftiges Aufsieden, wobei eine gelbe, flockige Fällung entsteht. Nachdem man die Gesamtmenge an p-Dimethylaminobenzaldehyd zugesetzt hat, wird zum kräftigen Sieden erhitzt, wobei der gebildete gelbe Niederschlag zum Teil wieder in Lösung geht. Nach zweistündigem Erwärmen wird das Reaktionsgemisch in einem Scheidetrichter mit Wasser und Salzsäure zersetzt. Die Salzsäurelösung, welche das Reaktionsprodukt enthält, wird von der ätherischen Schicht abgetrennt. Durch Uebersättigen mit Ammoniak und Ammonchlorid wird die Rohbase als gelbes Oel abgeschieden, das mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit Wasser gewaschen, getrocknet und zur Kristallisation eingeengt. Nach dem Umkristallisieren aus Aether erhält

man kleine, farblose Kristalle vom Schmelzpunkte 85° -86° (corr. 86°—87°). Die Ausbeute beträgt 18 g Reinprodukt.

Löslichkeit. In konzentrierter Schwefelsäure ist die Base löslich, ohne jedoch eine ausgesprochene Färbung zu zeigen. p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol ist in Benzol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich, ziemlich leicht in warmem Petroläther und Alkohol. Kalt löst es sich in letzterem fast gar nicht.

0,2013 g Subst. 11,6 ccm N (18°, 714 mm)
$C_{15}H_{23}ON$ Ber. N 6,01
Gef. N 6,24

Kondensation von p-Dimethylaminophenyl-cyclohexylcarbinol mit Dimethylanilin.

Hexahydroleukomalachitgrün.

$$(C_6H_{11}) \cdot CH \begin{matrix} /(C_6H_5)N(CH_3)_2 \\ \backslash C_6H_5N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

6 g p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol werden mit 12 g Dimethylanilin und 18 g Chlorzink in einem Rundkolben innig gemischt, wobei sich die Masse etwas erwärmt. Man verschliesst den Rundkolben mit einem Stopfen, der ein Chlorcalciumrohr trägt, und erhitzt während fünf Stunden auf dem Wasserbade. Schon zu Anfang beim Zusetzen des Dimethylanilins tritt eine gelbgrüne Färbung der Reaktionsmasse ein, die sich nach dem Erwärmen zu einer dunkelblaugrünen Farbe vertieft hat. Der Kolbeninhalt wird mit viel Wasser zersetzt und in einen geräumigen Kolben gespült. Das überschüssige Dimethylanilin wird mit Wasserdampf abdestilliert. Der blaugefärbte kristallinische Rückstand, der noch mit Chlorzink verunreinigt ist, wird abfiltriert und in einem Mörser zerkleinert. Nach dem Abpressen auf Ton wird der Rückstand wiederholt mit kochendem Aether extrahiert, unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Tierkohle. Die ätherischen Auszüge, welche eine grünlich-blaue Färbung

zeigen, scheiden nach dem Einengen seidenglänzende, kleine Nadeln ab, die nach dem Abpressen auf Ton vollkommen farblos erscheinen. Nach dem vollkommenen Trocknen überzieht sich die Substanz an der Oberfläche wieder mit einer blauen Schicht. Sie wird nochmals in Aether unter Zusatz von Tierkohle gelöst und auskristallisiert. Die Kristalle zeigen den Schmelzpunkt 149°—150° (corr. 151,5°).

Die Ausbeute beträgt 4 g reines Produkt.

Eigenschaften. Ist die Substanz vollständig rein, so kristallisiert sie sowohl aus Aether als auch aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 149—150°. An der Luft verändert sie sich nicht. Sind ihr jedoch auch nur Spuren von Verunreinigungen beigemengt, so färbt sich das Produkt erst an der Oberfläche blau, welche Färbung jedoch mit der Zeit auf die ganze Substanz übergeht. Es scheint dies auf einer Oxydation der Base durch Luftsauerstoff zu beruhen.

Löslichkeit. Die Base ist in Ligroin, Petroläther selbst in der Hitze sehr schwer löslich, in warmem Aether und Alkohol löst sie sich leicht; Benzol und Chloroform sind sowohl kalt als warm sehr gute Lösungsmittel.

0,1973 Subst. CO_2 0,5943 H_2O · 0,1651
$C_{23}H_{32}N_2$ Ber. C 82,14 H 9,52
Gef. C 82,13 H 9,36

0,1531 Subst. 11,5 ccm N (17,5°, 733 mm)
Ber. 8,33
Gef. 8,39

Kondensationsversuch mit p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol und salzsaurem Dimethylanilinoxyd.

Nach Untersuchungen von *Bamberger* [1]) gelingt es, durch direktes Erwärmen von salzsaurem Dimethylanilinoxyd mit

[1]) Ber. 32, 346 (1899).

überschüssigem Benzaldehyd ohne weiteres zum Malachitgrün zu gelangen.

Ich versuchte nun durch Kondensation von p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol und salzsaurem Dimethylanilinoxyd das hexahydrierte Malachitgrün darzustellen, und zwar durch Einwirkung von 1 Molekül p-Dimethylaminocyclohexylcarbinol auf 1,2 Moleküle salzsaures Dimethylanilinoxyd.

3 g p-Dimethylaminophenylcyclohexylcarbinol werden mit 2,67 g salzsaurem Dimethylanilinoxyd fein im Mörser verrieben und in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben im Wasserbade 12 Stunden lang erhitzt. Die Farbe der Reaktionsmasse wird hierbei grünlich-gelb. Nach Beendigung des Erwärmens wird die Masse mit viel Wasser angerührt und erwärmt und hierauf vom unlöslichen Teil abfiltriert. Der Rückstand bildet eine dunkelbraungrüne, in Salzsäure unlösliche Masse. Diese wurde mit Natronlauge behandelt, wobei ein Teil in Lösung geht und ein schwarzer, harziger Rückstand zurückbleibt. Nach einer Destillation mit Wasserdampf, um noch vorhandenes Dimethylanilin abzutreiben, wurde das Reaktionsprodukt mit Aether aufgenommen und eingedampft. Es gelang mir jedoch nicht, auch nach wiederholtem Behandeln mit Petroläther und Lösen in Aether, eine kristallisierfähige Substanz zu erhalten.

Zum Vergleiche führte ich nach Angaben von *Bamberger*[1]) den Versuch aus, durch direkte Kondensation von salzsaurem Dimethylanilinoxyd mit Benzaldehyd, Malachitgrün zu erhalten. Es gelang mir auch, letzteres darzustellen. Eine Ausfärbung in essigsaurem Bade auf Seide ergab die bekannte Färbung. Hingegen konnte ich, nach *Sachs,*[2]) durch Einwirkung von Dimethylaminobenzhydrol auf Phenylmagnesiumbromid keinen grünen Farbstoff erhalten; Ausfärbungen, welche auf Seide in essigsaurem Bade ausgeführt wurden, gaben violette Färbungen.

[1]) Ber. 32, 346 (1899).
[2]) Ber. 37, 1742 (1904).

Einwirkung von p-Dimethylaminophenylmagnesiumjodid und -bromid auf Hexahydrobenzoësäureaethylester.

In Analogie zu den von *Ehrlich* und *Sachs* ausgeführten Versuchen, durch Einwirkung von p-Jod- bezw. p-Brommagnesiumdimethylanilin auf Benzoësäuremethylester in Gegenwart von aktiviertem Magnesium Malachitgrün darzustellen, gelang es mir nicht, aus Hexahydrobenzoësäureaethylester und p-Jod- bezw. p-Brommagnesiumdimethylanilin das gewünschte Hexahydromalachitgrün zu erhatten. Nebenbei sei noch bemerkt, dass auch die Versuche von *Ehrlich* und *Sachs*, welche ich nachprüfte, fast kein Malachitgrün liefern. Ebensowenig gelang es mir, bei Anwendung von Michlerschem Keton an Stelle von Hexahydrobenzoësäureaethylester eine beträchtliche Farbstoffbildung zu erhalten.

Versuche zur Darstellung des Hexahydromalachitgrüns.

Löst man auch nur ganz geringe Mengen der Leukobase des Hexahydromalachitgrüns in Eisessig und setzt zu dieser Lösung einige Körnchen Bleisuperoxyd hinzu, so steigen sofort vom Bleisuperoxyd aus tiefblau gefärbte Flüssigkeitsschichten auf, welche jedoch nach wenigen Minuten sich verfärben und einen blauvioletten, violettbraunen und schliesslich schmutzigbraunen Farbton annehmen. Filtriert man jedoch unmittelbar nach dem Auftreten der Blaufärbung die Lösung von überschüssigem Bleisuperoxyd ab, so ist die Blaufärbung stabil und verschwindet erst auf Zusatz von Wasser oder verdünnter Säure.

In verdünnter Schwefelsäure tritt mit Bleisuperoxyd keine Blaufärbung auf. Die Lösung färbt sich hierbei gelb, und auch auf nachherigem Zusatz von Eisessig konnte die Blaufärbung nicht mehr wahrgenommen werden. Ebensowenig tritt die Farbenreaktion mit Bleisuperoxyd in verdünnter Essigsäurelösung auf.

Versuch zur Oxydation der Leukobase des Hexahydromalachitgrüns mit Bleisuperoxyd in Eisessiglösung.

Ich versuchte zuerst nach demselben Verfahren, welches bei der Darstellung des Malachitgrüns in Anwendung kommt, nämlich durch Einwirkung von Bleisuperoxyd in salzsaurer Lösung, das Hexahydromalachitgrün darzustellen. Dabei wurde genau die Vorschrift zur Oxydation des Leukomalachitgrüns eingehalten.

0,9 g der Leukobase wurden in 0,243 g reiner Salzsäure, welche auf 72 ccm verdünnt war, warm gelöst und nach Zusatz von 0,9 ccm 40 % Essigsäure auf 0° abgekühlt. Nun wurden portionenweise 0,68 g pulverisiertes Bleioxyd unter Umrühren eingetragen, wobei eine violette Färbung auftrat, welche jedoch bald in braunrot überging. Nach gutem Schütteln wurde die Lösung noch kurze Zeit stehen gelassen. Hierauf wurde in diese Lösung eine 20 % Natriumsulfatlösung eingetragen und der entstandene Niederschlag vom Bleisulfat abfiltriert. Lösung und Filter färbten sich hierbei zuerst grün, die Farbe ging jedoch nach kurzem Stehen in Violett über.

Der Rückstand auf dem Filter wurde auf Ton gebracht, getrocknet und mit Aether ausgekocht. Er bestand zum grössten Teil aus anorganischer Substanz. Sie wurde mit Aether ausgekocht. Der Auszug hinterliess einen braunroten, harzigen Rückstand, der nicht kristallisierbar war und auch nach öfterm Behandeln mit Petroläther von seinen harzigen Beimengungen nicht getrennt werden konnte.

Die vom Bleisulfat abfiltrierte Lösung wurde mit konzentrierter Kalilauge neutralisiert, wobei ein Niederschlag ausfiel. Dieser wurde ebenfalls abfiltriert, getrocknet und mit Aether ausgekocht. Auch diese Auszüge ergaben keine kristallisationsfähige Substanz. Der Rückstand bestand auch hier aus einer braunen harzigen Masse, die nicht weiter untersucht wurde.

Ein zweiter Versuch, wobei ein Ueberschuss von Eisessig, dagegen keine Salzsäure angewendet wurde, ergab neben ganz geringen Mengen (zirka 0,03 g) eines in Petroläther (30—55°) löslichen, bei 205°—210° schmelzenden, farblosen Körpers, grösstenteils unveränderte Leukobase.

Ich versuchte nun durch längere Einwirkung von Bleisuperoxyd auf die Leukobase in essigsaurer Lösung zu einem Oxydationsprodukt zu gelangen. Zu diesem Versuche verwendete ich 5,6 g Leukobase, löste dieselbe in 120,8 g Eisessig und versetzte diese Lösung unter Kühlung mit 4,4 g pulverisiertem Bleisuperoxyd. Auch hier konnte wieder der gleiche Farbenumschlag von Blau in Violett, Braun, Grünlichbraun beobachtet werden. Nach 12-stündigem Stehen wurde die Lösung mit Glaubersalz versetzt und abfiltriert. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei früheren Versuchen. Auch hier erhielt ich den grössten Teil der Leukobase wieder unverändert zurück. Daneben waren geringe Mengen eines rötlichen, in Petroläther unlöslichen, in Aether leicht löslichen Körpers vom Schmelzpunkt 180°—185° entstanden. Die geringe Ausbeute gestattete jedoch keine weitere Untersuchung dieses Produktes. Nachdem ich auf diesem Wege nicht zum gewünschten Resultate gelangen konnte, versuchte ich durch Anwendung eines anderen Oxydationsmittels das Hexahydromalachitgrün zu erhalten.

Auch Braunstein erwies sich als unbrauchbares Oxydationsmittel. Ebensowenig konnte die Base durch Schütteln mit Silberoxyd in absolutem Aether oxydiert werden.

Versuch zur Oxydation der Leukobase mit Kaliumpermanganat.

Wie ich schon anhand von Vorversuchen beobachten konnte, zeigte die Leukobase in Eisessiglösung auf Zusatz von Kaliumpermanganat dieselbe Blaufärbung, wie mit Bleisuperoxyd. Auch hier schlägt die Farbe nach kurzem Stehen in dunkelbraun-violetten Farbton um. Ebenso ist beim Arbeiten

in verdünnter essigsaurer Lösung eine Farbenerscheinung nicht zu beobachten.

4 g Leukobase wurden im 5-fachen Gewicht an Eisessig gelöst und die Lösung wurde gut abgekühlt. Hierauf wurde sie mit 18,5 ccm einer 5 %igen Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, entsprechend ½ Molekül Kaliumpermanganat auf 1 Molekül der Base. Es trat sofort der bekannte Farbenumschlag ein, der sich bald in eine dunkelbraune Färbung veränderte. Nach vierstündigem Stehen wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert und die essigsaure Lösung mit Wasser gefällt. Der weisse Niederschlag wurde in Aether gelöst. Nach dem Einengen schieden sich 2 g unveränderte, reine Leukobase ab.

Versuch zur Oxydation der Leukobase mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung.

1,6 g Leukobase wurden in 4,2 g konzentrierter Schwefelsäure, welche auf das Zehnfache verdünnt worden war, gelöst und mit 1½ Molekül Kaliumpermanganat, entsprechend 22,4 ccm einer 5 %igen Lösung, unter guter Kühlung versetzt. Die Farbe schien sich nicht zu ändern; sie konnte auch wegen des Permanganates nicht genau beobachtet werden. Nach dreitägigem Stehen schien schied sich in der Lösung ein brauner Niederschlag ab, der nach dem Abfiltrieren gut gewaschen und auf Ton gebracht wurde. Die Lösung wurde mit Ammoniak stark alkalisiert, wobei ein voluminöser brauner Niederschlag ausfiel, welcher fast ausschliesslich anorganischer Natur war.

Der auf Ton getrocknete Rückstand wurde fein pulverisiert, mit Kalilauge angerieben und mit 30 ccm Benzol ausgekocht. Die Extraktion wurde viermal wiederholt und die Benzollösung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium eingedampft. Der glasige, braune Rückstand wurde mit Petroläther wiederholt ausgezogen, wobei ein Teil in Lösung ging. Nach dem Einengen schieden sich 0,2 g farblose Kristalle von

unveränderter Leukobase ab, was durch die Schmelzpunktsmischprobe konstatiert wurde.

Der in Petroläther unlösliche Rückstand wurde nun mit höher siedendem Ligroin (115—130°) dreimal extrahiert und filtriert. Hierbei gingen Spuren eines stark aschehaltigen Körpers in Lösung, der aber seiner geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte.

Bei wiederholtem Extrahieren mit hochsiedendem Petroläther hinterblieb ein braunes Pulver, welches nun mit Benzol wiederholt ausgekocht wurde. Hierbei geht, ausser einem stark aschehaltigen Rückstand, fast alles in Lösung. Beim Eindampfen der Lösung und Fällen derselben mit niedrig siedendem Petroläther resultiert ein bräunlicher Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton den Schmelzpunkt 200° zeigte. Die Substanz begann schon bei 140° zu sintern. Auch hier war die Ausbeute für eine nähere Untersuchung zu gering, doch konnte ich feststellen, dass dieses Produkt mit Eisessig und Bleisuperoxyd die bekannte Blaufärbung nicht mehr gab.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Leukobase:

Wasserstoffsuperoxyd gibt sowohl bei Einwirkung von einem Molekül als auch bei 1,5 Molekülen Superoxyd auf 1 Molekül der Base wieder unveränderte Leukobase quantitativ zurück. Auch war selbst bei längerem Stehen des Reaktionsgemisches keine Farbenveränderung zu bemerken.

Einwirkung von Sulfomonopersäure auf die Leukobase.

Darstellung von Hexahydroleukomalachitgründioxyd.

$$\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}(CH_3)_2\,C_6H_4\,CH(C_6H_{11})\,C_6H_4\,\underset{\underset{O}{\cdot\cdot}}{N}(CH_3)_2$$

2,8 g Leukobase wurden mit 11,2 ccm Sulfomonopersäure, entsprechend 1½ Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. der Base unter Verdünnung mit 20 ccm Wasser versetzt, wobei

die Base vollständig in Lösung ging. Das Reaktionsgemisch wurde acht Tage stehen gelassen, wobei es sich nach den ersten zwei Tagen ganz schwach rötlich färbte. Nach Ablauf einer Woche wurde die Lösung zuerst stark mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem Ammoniak unter Kühlung alkalisiert. Dabei fällt ein weisser Niederschlag aus, der mit Aether mehrmals ausgeschüttelt wird. Ein Teil geht in Lösung, während in der wässerigen Schicht ein seidenglänzender, farbloser Niederschlag verbleibt, der aus kleinen Kristallnadeln besteht. Nach dem Abheben des Aethers wurde der Niederschlag auf Ton gebracht und getrocknet. Derselbe wurde wiederholt aus warmem Benzol umkristallisiert, bis die Substanz bei 162° (corr. 165°) einen konstanten Schmelzpunkt zeigte. Die Ausbeute betrug 0,6 g. Die Aetherlösung hinterliess nach dem Eindunsten grössere Mengen von Leukobase.

Eigenschaften: Die Substanz bildet kleine, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 162° (corr. 165°), bei welcher Temperatur starke Abspaltung von Formaldehyd stattfindet, nach *Bamberger* ein charakteristisches Merkmal der Aminoxyde. Mit Bleisuperoxyd und Eisessig, worin die Substanz leicht löslich ist, entsteht eine rotviolette Färbung; eine primäre Blaufärbung, wie bei der Leukobase, war nicht zu beobachten. In Eisessig und Salzsäure löst sich die Substanz leicht auf, fällt aber auf Zusatz von Wasser nicht wieder aus, wohl aber mit Ammoniak. In wenig konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich, ähnlich dem Triphenylcarbinol mit gelber Farbe, entfärbt sich aber auf Zusatz von Wasser wieder und fällt ebenfalls mit Ammoniak wieder aus.

Löslichkeit: Die Substanz ist in Aether und Petroläther fast unlöslich, in Benzol in der Kälte schwer und in der Hitze leicht löslich. Chloroform löst in der Kälte schwer, in der Hitze mässig. In Alkohol ist der Körper sehr leicht löslich, in heissem Wasser wenig löslich. Am Licht färbt sich der Körper gelb. Nach dem Resultat der Analyse und den Löslichkeitseigenschaften zufolge ist der Körper als ein Aminoxyd aufzufassen, ähnlich den von *Bamberger* entdeckten Verbindungen.

0,1488 g Subst. 11,2 ccm N (18°, 718 mm)
0,1350 Subst. CO_2 0,3708 H_2O 0,1108
$C_{23}H_{32}N_2O_2$ Ber. C 75,00 H 8,69 N 7,60
Gef. C 74,91 H 9,12 N 7,91

Bei einem weitern Versuche unter Anwendung von nur 1 Atom Sauerstoff auf 1 Molekül der Base hatte sich das Reaktionsprodukt nach achttägigem Stehen tief violett gefärbt. Die Aufarbeitung gestaltete sich analog wie beim früheren Versuche. Doch erhielt ich diesmal nach dem Ausschütteln mit Aether statt des erwarteten Niederschlages ein braun rotes Oel, welches sich erst beim Schütteln mit viel Wasser in die schon beschriebenen Kristalle überführen liess. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 162°. Die Ausbeute betrug ungefähr 10 % der angewendeten Base.

Auch an dieser Substanz konnte ich die gleichen Farbenerscheinungen beobachten; sie gab mit Eisessig und Bleisuperoxyd direkt die violette Farbenreaktion, welche auf Zusatz von Wasser nicht verschwand, sondern nur heller wurde. Konzentrierte Salzsäure entfärbte die Lösungen und selbst auf sofortigen Zusatz von Wasser trat die Färbung nicht wieder auf. Konzentrierte Schwefelsäure gibt Gelbfärbung. Die ätherische Lösung ergab auch bei diesem Versuche Leukobase.

Ein anderer Versuch wurde mit 6 g Base mit einem Ueberschuss an Sulfomonopersäure ausgeführt. Ich verwendete diesmal beim Verdünnen der Caroschen Säure nur ein Drittel der Wassermenge, wie in früheren Versuchen.

Die Lösung zeigte schon nach dem ersten Tage eine intensiv rotviolette Färbung, welche nach achttägigem Stehen an Intensität noch zugenommen hatte. Die Schwefelsäurelösung wurde nun mit Wasser stark verdünnt, mit Ammoniak gesättigt, wobei sich bei genauer Neutralisation ein weisser Niederschlag abschied, welcher jedoch in überschüssigem Ammoniak wieder in Lösung ging. Nun wurde die ganze

Lösung mit Aether ausgeschüttelt, wobei ca. 0,1 der Substanz als Leukobase wieder gewonnen wurde. Die ammoniakalische Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich nach vollständigem Verjagen des Ammoniaks eine braunrote, zähe, harzige Masse abschied, welche in der Kälte fast erstarrte, in Aether unlöslich, in Benzol nur in der Hitze löslich war und mit Aether wieder aus der Benzollösung ausgefällt werden konnte. Eine Probe dieses Körpers wurde auf ihren Schwefelgehalt geprüft und erwies sich als stark schwefelhaltig. Es hatte also die ziemlich starke Schwefelsäure auf die Substanz substituierend eingewirkt. Aminoxyd war keins entstanden.

Einwirkung von Phosphormonopersäure auf die Leukobase.

Phosphormonopersäure wirkte nicht analog wie die Carosche Säure, es wurde kein Aminoxyd gebildet.

0,54 g Base wurden in der berechneten Menge von 20 ccm Phosphormonopersäure, entsprechend $1^1/_2$ Atomen Sauerstoff, unter Zusatz von 30 ccm Wasser, gelöst und acht Tage stehen gelassen. Beim Verdünnen mit Wasser und Alkalisieren mit Ammoniak erfolgte kein Niederschlag, es blieb alles gelöst; auch durch Ausäthern liess sich der wässerigen Lösung keine organische Substanz entziehen. Es schienen sich wasserlösliche organische Derivate der Phosphorsäure gebildet zu haben. Man beobachtete gar keine Farbenerscheinung.

Versuch zur Oxydation der Leukobase mittels Ozon.

Beim Einleiten von Ozon in eine Eisessiglösung der Base trat die gleiche tiefblaue Färbung auf, welche bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd beobachtet wurde. In dicker Schicht zeigte die Lösung eine rotviolette Färbung. Wurde die Oxydation mittels Ozon in Chloroformlösung versucht,

so verfärbte sich die klare Lösung in schwach gelb, ebenso wie in ätherischer Lösung. In wässeriger Essigsäurelösung hingegen beobachtete man wieder einen rotvioletten bis gelbbraunen Farbenumschlag. Eine Blaufärbung der Lösung trat jedoch nicht auf. Führte man die Ozonisierung in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung aus, so trat eine gelbbraune Färbung ein.

Die beim Einleiten von Ozon in eine Eisessiglösung der Base entstandene Blaufärbung erreichte nach kurzer Ozonisierung das Maximum an Intensität, worauf bald Entfärbung eintrat und die Lösung zuerst grün und endlich hellgelb wurde. Am Ende der Oxydation, nach ca. 5 Stunden, konnte aus der Lösung mit Ammoniak die Base nicht mehr ausgefällt werden. Fügt man hingegen zu der intensiv blaugefärbten Lösung Ammoniak hinzu, so fällt ein weisser Körper aus, der aber nicht in kristallisierbarer Form erhalten werden konnte.

Zur Erzielung der höchsten Intensität der Blaufärbung ist es am besten, die Base in möglichst wenig Eisessig zu lösen und unter gutem Schütteln einen Strom Ozon durchzuleiten. Sobald das Maximum der Blaufärbung erreicht ist, unterbricht man die Oxydation, verdünnt die Lösung mit Eisessig, um der hydrolytischen Spaltung entgegenzuwirken, und erhält, mit Wasser verdünnt, eine intensiv blaue Lösung, welche aber schon nach einer Stunde an Intensität verliert und nach einem Tage ihre Farbe in Braungrün verändert.

Darstellung von p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinol.

$$CH_3\,O \cdot C_6\,H_4 \cdot CH\,(OH)\,C_6\,H_{11}$$

24 g Bromcyclohexan wurden mit 4,8 g Magnesium, trockenem Aether und etwas Jod in Reaktion gebracht und nach Beendigung derselben vom Magnesium abfiltriert. In diese Lösung wurden 18 g Anisaldehyd unverdünnt zugesetzt.

Sofort trat lebhaftes Aufsieden ein; es schied sich ein gelber Niederschlag ab, der sich beim längeren Kochen wieder löste. Das Reaktionsgemisch wurde noch weitere 1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf mit Wasser und verdünnter Salzsäure in gewohnter Weise zersetzt, wobei alles in Lösung ging. Die Salzsäurelösung wurde nochmals mit Aether gut ausgeschüttelt, der Aether gewaschen, getrocknet und eingeengt. Die sich abscheidenden Kristalle wurden wiederholt aus Petroläther umkristallisiert und zeigten schliesslich den Schmelzpunkt 90° (corr. 92°).

Die Substanz kristallisiert in schönen, weissen Nadeln. Sie ist in Petroläther in der Kälte schwer, in der Wärme mässig löslich, Alkohol, Ligroin, Chloroform und Aether sind schon bei Zimmertemperatur gute Lösungsmittel.

0,1093 g Subst. CO_2 0,4766 g H_2O 0,1345 g
$C_{14}H_{20}O_2$ Ber. 76,36 Gef. 9,09
Gef. 76,60 8,88

Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinol.

p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinolchlorid.

$CH_3O(C_6H_4) \cdot CH \cdot Cl(C_6H_{11})$.

Ca. 0,1 g der reinen Substanz wurden in 20 ccm Aether gelöst und mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure eine Stunde lang geschüttelt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, gut ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers hinterblieb eine in langen, seidenglänzenden Kristallen kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkte 103° (corr. 104°). Derselbe Körper liess sich direkt erhalten, wenn das aus Anisaldehyd und Cyclohexylmagnesiumbromid erhaltene Produkt statt mit verdünnter mit konzentrierter Salzsäure zersetzt wurde. Der aus der ätherischen Lösung abgeschiedene Körper wurde wiederholt

aus Aether umkristallisiert und zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 103° (corr. 104°).

Die Substanz ist in Petroläther und Ligroin leicht löslich, ebenso in Alkohol, Chloroform und Benzol.

0,2770 g Subst. Ag Cl. 0,1586
$C_{14}H_{19}OCl$ Ber. Cl. 14,8
Gef. Cl. 14,26

Eigentümlich war die Bildung eines in roten Nadeln kristallisierenden Nebenproduktes, welches bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes aus Anisaldelyd und Cyclohexylmagnesiumbromid mit konzentrierter Salzsäure neben dem Carbinolchlorid entstanden war. Der Körper war im Gegensatz zum Carbinolchlorid in Petroläther unlöslich, ebenso in Aether und kaltem Benzol, und konnte aus heissem Benzol in schönen roten Nadeln rein erhalten werden. Er zeigte den Schmelzpunkt 165° (corr. 168°).

Der Körper ist in Aether, Ligroin und Alkohol sowohl in der Kälte als auch heiss unlöslich, mässig löslich in warmem Benzol. Schwefelsäure löst ihn mit intensiv roter Farbe, in konzentrierter Kalilauge ist er hingegen unlöslich. Halogen konnte in der Substanz nicht nachgewiesen werden.

0,1209 g Subst. CO_2 0,3452 g H_2O · 0,0736 g
$C_{20}H_{21}O_3$ Ber. C 77,67; H 6,47
Gef. C 77,87; H 6,76

Abspaltung von Salzsäure im Carbinolchlorid.

3 g des Carbinolchlorides vom Schmelzpunkt 103° wurden fein pulverisiert und mit Wasser während vier Stunden gekocht. Die erhaltene Suspension wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium eingeengt. Die sich abscheidenden Kristalle zeigten nach wiederholtem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 90°. Eine Mischprobe zeigte die Identität mit p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinol.

Condensationsversuch von p-Methoxyphenylcyclohexylcarbinol mit Phenol.

2,3 g des Carbinols wurden mit 4,6 g reinem Phenol und 7,3 g Chlorzink fünf Stunden lang auf dem Wasserbade in einem Rundkolben mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr erhitzt. Hierauf wurde das Produkt mit Wasser angerührt, bis alles Phenol entfernt war, mit Wasser nachgewaschen und der Rückstand in Aether aufgenommen. Nach dem Abheben vom Waschwasser wurde der Aether mit 10 %iger Natronlauge ausgeschüttelt, wobei das Reaktionsprodukt in Lösung ging. Die Lösung wurde mit Säure gefällt und der entstandene Niederschlag in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abfiltrieren des Aethers wurde dieser zur Kristallisation eingedampft. Die abgeschiedenen Kristalle wurden wiederholt aus Petroläther (Siedep. 30—50°) umkristallisiert.

Die Substanz bildet kleine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 210°.

Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte ziemlich leicht löslich.

0,0796 g Subst. CO_2 0,2399 g H_2O 0,0524 g

$C_{20}H_{24}O_2$ Ber. C 81,1 H 8,11

Gef. 82,16 H 7,37

Die Analyse zeigt keine Uebereinstimmung mit dem zu erwartenden p-Methoxyphenyloxyphenylcyclohexylmethan.

$$CH_3O \cdot (C_6H_4) \diagdown \begin{matrix} H \\ \dot{C} \cdot (C_6H_{11}) \end{matrix}$$
$$HO \cdot (C_6H_4)$$

Die Menge des Kondensationsproduktes war sehr gering, so dass eine eingehende Untersuchung desselben unterbleiben musste.

II. Dichlortetraphenylaethan,

das Chlorid des α-Benzpinakolins.

Erstes Kapitel.

Darstellung von Dichlortetraphenylaethan.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des symmetrischen Dichlortetraphenylaethans wurde Benzophenonchlorid verwendet, welches nach der Methode von *Gattermann* und *Schulze* [1]) aus Benzophenon und Phosphorpentachlorid gewonnen wurde. Das auf diesem Wege erhaltene Benzophenonchlorid wurde sorgfältig bei 103° und 30 mm Druck fraktioniert, destilliert und peinlichst vor Feuchtigkeit geschützt, da auch nur die geringste Spur von Wasser einen Erfolg des Versuches in Frage stellt.

Einwirkung von molekularem Silber auf Benzophenonchlorid.

Ein Gelingen des Versuches ist von einer Reihe scheinbar unbedeutender Nebenumstände abhängig und nur unter genauer Beobachtung derselben gelang es mir, nach einer Anzahl von Vorversuchen zu einem befriedigendem Resultate zu gelangen. Das Prinzip der Einwirkung beruht auf der halogen-entziehenden Eigenschaft von Metallen. Als Metall wurde in diesem Falle molekulares Silber angewandt, welches aus Chlorsilber durch elektrolytische Reduktion erhalten wurde. Magnesium erwies sich als vollkommen wirkungslos.

---

[1]) Ber. 29, 2944 (1897).

Darstellung von molekularem Silber.

In einem Becherglase wurde reines Silberchlorid mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und mit Wasser überschichtet. In das Chlorsilber wird eine poröse Tonzelle eingestellt, innerhalb welcher sich mehrere Zinkstangen befinden, die mit einem in das Chlorsilber eintauchenden Silberblech leitend verbunden sind. Fügt man nun zu dem, in der Tonzelle befindlichen Wasser einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so wird die Reduktion wesentlich beschleunigt, und nach zweitägigem Stehen gelingt es, eine grössere Menge Silber als graues Pulver abzuscheiden. Dieses wird gründlich zuerst mit Wasser, dann der Reihe nach mit Ammoniak, Alkohol und Aether gewaschen und hierauf längere Zeit bei 180° im Trockenschrank getrocknet, fein pulverisiert und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd stehen gelassen.

Darstellung von symmetrischem Dichlortetraphenylaethan.

Schüttelt man nun dieses trockene, molekulare Silber mit Benzophenonchlorid in ätherischer Lösung, und zwar unter genauer Einhaltung des Mengenverhältnisses von einem Atom Silber auf ein Molekül Benzophenonchlorid, so entsteht unter Abspaltung der Hälfte des Chlors das Dichlortetraphenylaethan.

Der Erfolg, bei der Durchführung dieses Versuches, hängt in erster Linie von genügend lange andauerndem Schütteln ab. Wurde das Schütteln auch nur auf kurze Zeit unterbrochen, so erhielt ich neben geringen Spuren des Dichlorides als Endprodukt Tetraphenylaethylen und unverändertes Benzophenonchlorid. Ebenso wichtig scheint mir für ein gutes Gelingen des Versuches der Zusatz von Glasperlen oder Glasscherben zu sein, um ein Zusammenbacken des Silbers am Boden der Flasche zu verhindern. Endlich verwendete ich zu den Versuchen immer absolut trockenen Aether, in den

ich kurz vor dem Ansetzen des Versuches nochmals blanken Natriumdraht hineinpresste.

Es wurden durchschnittlich bei einer Reihe von Versuchen aus 50 g Benzophenonchlorid und 24 g molekularem Silber 23 g unreines Dichlortetraphenylaethan erhalten, welches ungefähr 18 g analysenreine Substanz lieferte.

100 g Benzophenonchlorid werden in einer Schüttelflasche von 1 l Inhalt mit 500 ccm absolutem Aether, 50 g Glasperlen und 48 g bei 180° getrocknetem, molekularem Silber auf die Schüttelmaschine gebracht und ohne Unterbruch 36 Stunden lang geschüttelt. Schon nach den ersten 12 Stunden ist eine deutliche Reaktion zu bemerken. Die ätherische Lösung färbt sich gelb bis gelbgrün und enthält neben dem suspendierten Silberchlorid und Silber ein farbloses Kristallpulver. Nach weiteren 24 Stunden nimmt die Färbung des Aethers an Intensität zu, sie wird dunkelgelb bis grün, während sich neben dem Chlorsilber eine dicke Schicht des im Aether unlöslichen Reaktionsproduktes abgeschieden hat. — Nun wurde der Versuch unterbrochen. Die ätherische Lösung wurde durch ein Faltenfilter abfiltriert, wobei keine Salzsäuredämpfe auftreten dürfen, da dieselben, von unverändertem Benzophenonchlorid herrührend, auf eine unvollständige Halogenabspaltung schliessen lassen. Die ätherische Lösung, welche in allen Fällen eine gelbe bis grüne Färbung aufwies, wurde auf dem Wasserbade eingeengt und zur Kristallisation gebracht, wobei sich neben kleinen, blätterigen Kristallen von Dichlortetraphenylaethan ein gelber, ebenfalls in Blättchen kristallisierender Körper abscheidet, der jedoch auch nach wiederholtem Kochen mit Tierkohle in ätherischer Lösung nicht farblos erhalten werden konnte. Die gelben Kristalle zeigten jedoch denselben Schmelzpunkt (auch bei der Mischprobe) wie das farblose Dichlortetraphenylaethan. Sie scheinen deshalb ihre Färbung nur einer geringen Verunreinigung zu verdanken.

Der abfiltrierte Rückstand von Chlorsilber enthält nun den grössten Teil des gebildeten Dichlortetraphenylaethans,

welches durch wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Benzol am Rückflusskühler gewonnen werden konnte. Die Benzollösung, welche im Gegensatz zur ätherischen Mutterlauge vollständig farblos blieb, wurde auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sich schon nach kurzer Zeit ein dicker Kristallbrei von nahezu reinem Dichlortetraphenylaethan abschied. Dieses wurde wiederholt aus Benzol umkristallisiert, bis es einen konstanten Schmelzpunkt zeigte.

Eigenschaften. Das symmetrische Dichlortetraphenylaethan ist ein farbloser, gut kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 183° (corr. 186°). Es lässt sich sowohl aus Aether als auch aus Benzol in kleinen prismatischen Nadeln erhalten. Erhitzt man den Körper bis auf seinen Schmelzpunkt, so findet starkes Aufschäumen statt unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Chlorid unlöslich und entwickelt auch keine Salzsäure.

Löslichkeit. Dichlortetraphenylaethan ist in Petroläther und Ligroin unlöslich, in Alkohol nur in der Hitze sehr schwer löslich. Kalter Aether löst es ebenfalls schwer, in siedendem Aether ist es mässig löslich. Chloroform und Benzol lösen es hingegen sehr leicht, wobei es mit letzterem in eine Kristallbenzolverbindung übergeht. In kaltem Eisessig ist die Substanz unlöslich, in siedendem Eisessig sehr leicht löslich; sie spaltet dabei, unter Bildung eines Monochlorides, Salzsäure ab. Wasser spaltet ebenfalls nur beim Kochen Chlorwasserstoff ab, unter Bildung von α-Benzpinakolin, welches durch eine Mischprobe [Schmelzpunkt 203° (corr. 208)] identifiziert wurde.

Analysen

des aus Aether umkristallisierten Dichlortetraphenylaethans.

I. 0,1304 g Substanz: 0,3728 g CO_2, 0,0741 g H_2O.
II. 0,1610 g Substanz: 0,4606 g CO_2, 0,0836 g H_2O.
III. 0,1192 g Substanz: 0,3440 g CO_2, 0,0618 g H_2O.
IV. 0,1200 g Substanz: 0,3459 g CO_2, 0,0650 g H_2O.

I.	0,1286 g Substanz	0,0867 g	Ag Cl.
II.	0,1186 g Substanz	0,0811 g	Ag Cl.
III.	0,1136 g Substanz	0,0831 g	Ag Cl.
IV.	0,1496 g Substanz	0,1094 g	Ag Cl.
V.	0,1359 g Substanz	0,0994 g	Ag Cl.

$C_{26} H_{20} Cl_2$	Ber.	C 77,41,	H 4,96,	Cl 17,62.
	Gef.	C 77,97,	H 6,31,	Cl 16,68.
		C 78,01,	H 5,76,	Cl 16,91.
		C 78,70,	H 5,76,	Cl 18,09.
		C 78,61,	H 6,02,	Cl 18,13.
				Cl 18,09.

Molekulargewichtsbestimmung.

(nach der kryoskopischen Methode).

Angewandte Substanz	0,1113 g		0,2154 g
Lösungsmittel Benzol	24,07 g		24,07 g
Gefrierpunktserniedrigung	0,072°		0,130°
Konstante für Benzol	5000		5000
Molekulargewicht gef.	321		344
für $C_{26} H_{20} Cl_2$ berechnet		403.	

Kristallbenzolverbindung des symmetrischen Dichlortetraphenylaethans.

$(C_6 H_5)_2 C Cl \cdot C Cl (C_6 H_5)_2 + C_6 H_6$.

Beim Umkristallisieren der aus Aether abgeschiedenen Verbindung aus Benzol oder beim direkten Einengen und Auskristallisieren des nach Auskochen des Silberchloridrückstandes in Benzol gelösten Produktes bilden sich, wie schon oben bemerkt, kleine nadelige Prismen, die aber bald ihren Glanz verlieren, sich mit einem weissen Ueberzug bedecken und verwittern. Bringt man nun diese Kristalle in fein pulverisiertem Zustande ins Vacuum, so lässt sich nach längerer Zeit ein beträchtlicher Gewichtsverlust konstatieren.

2,1923 g der aus Benzol wiederholt umkristallisierten, fein pulverisierten Substanz wurden im Exsikkator evakuiert, unter Vorschaltung einer mit Silbernitrat beschickten Waschflasche, um etwa abgespaltene Salzsäure nachzuweisen. Der Gewichtsverlust war folgender: Nach drei Tagen 0,0017 g, wobei beim Oeffnen des Exsikkators ein starker Benzolgeruch wahrnehmbar war, nach 1½ Monaten waren 0,0549 g und nach 3 Monaten 0,2876 g Benzol abgespalten worden. Die Substanz erwies sich nun als gewichtskonstant. Eine Trübung des vorgeschalteten Silbernitrates konnte nicht beobachtet werden. Nach Ablauf von 3 Monaten wurde eine Probe der Substanz im Reagenzglas auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine Benzolabspaltung ebensowenig nachgewiesen werden konnte, wie beim Erhitzen einer Probe über freier Flamme bis zum Schmelzpunkt der Substanz. Der Gesamtverlust an Benzol betrug demnach 13,2 %. Berechnet für $(C_6H_5)_2C \cdot Cl \cdot C \cdot Cl\,(C_6H_5)_2 + C_6H_6 = 16{,}21$. Der Schmelzpunkt blieb konstant auf 183° (corr. 186°) unter Gasabspaltung, analog der aus Aether erhaltenen Substanz.

0,1271 g Substanz: 0,3697 g CO_2, 0,0675 g H_2O.
0,1203 g Substanz: 0,0735 g AgCl.
$C_{32}H_{26}Cl_2$ Ber. C 79,83, H 5,40, Cl 14,76.
Gef. C 79,32, H 5,90, Cl 15,11.

Zweites Kapitel.

Reaktionen des Dichlortetraphenylaethans.

Umwandlung des Dichlortetraphenylaethans in α-Benzpinakolin.

$$(C_6H_5)_2\,C - C\,(C_6H_5)_2$$
$$\diagdown\ O\ \diagup$$

1,6 g fein pulverisiertes Dichlortetraphenylaethan wurden in einem kleinen Rundkolben mit zirka 50 ccm Wasser am Steigrohr 10 Stunden lang gekocht. Hierauf wurde abfiltriert.

Das Filtrat gab mit Silbernitrat eine starke Fällung von Chlorsilber. Der auf dem Filter hinterbliebene Rückstand erwies sich beim Erhitzen mit Natrium im Glührohr als chlorfrei. Der gesamte Rückstand wurde nun in Alkohol heiss gelöst; die Lösung schied nach dem Erkalten ein feines Kristallpulver ab vom Schmelzpunkt 203° (corr. 208°), welches auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol konstant blieb. Die Substanz bildet kleine, seidenglänzende Nädelchen, schwer in kaltem und heissem Aether, leicht in warmem Benzol löslich. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,1141 g Subst.	0,3685 g CO_2	0,0591 g H_2O
$C_{26}H_{20}O$	Ber. C 89,66	H 5,75
	Gef. C 90,21	5,89

Ein Versuch, durch längeres Schütteln auf der Schüttelmaschine mit Wasser Chlorwasserstoff abzuspalten, ergab kein befriedigendes Resultat.

0,2 g des Dichlorides werden in fein pulverisiertem Zustande 6 Stunden lang auf der Schüttelmaschine mit Wasser geschüttelt, hierauf abfiltriert und das Filtrat einer Halogenprüfung unterzogen, welche die vollständige Abwesenheit von Chlor ergab. Eine Mischprobe mit Dichlortetraphenyläthan zeigte das unveränderte Ausgangsmaterial an.

Umlagerung von α-Benzpinakolin in β-Benzpinakolin.

0,2 g des aus dem Dichlorid durch Kochen mit Wasser erhaltenen α-Benzpinakolins werden mit 20 g Acetylchlorid am Rückflusskühler während 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, wobei der Körper vollständig in Lösung geht. Das Acetylchlorid wird nach Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade vollständig abgedampft, wobei ein weisser, kristallinischer Körper zurückbleibt. Derselbe ist in heissem Alkohol sehr leicht löslich und kristallisiert daraus in kleinen weissen Nädelchen. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhält man den konstanten Schmelzpunkt 178° (corr. 182°).

Die Identität der Substanz mit β-Benzpinakolin wurde durch eine Mischprobe mit aus Benzpinakon dargestelltem β-Benzpinakolin festgestellt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Einwirkung von konzentrierter Kalilauge auf Dichlortetraphenylaethan.

a) In der Kälte.

0,5 g der fein pulverisierten Substanz wurden mit 25 ccm konzentrierter Kalilauge 1 : 1 auf der Schüttelmaschine während 24 Stunden ununterbrochen geschüttelt. Hierauf wurde durch ein Filter filtriert und die Kalilauge wurde auf Halogen geprüft. Es konnte kein Chlor nachgewiesen werden.

b) In der Hitze.

Das aus dem vorhergehenden Versuche zurückgewonnene unveränderte Dichlorid wurde nun mit 20 ccm konzentrierter Kalilauge 1 : 1,12 Stunden lang am Steigrohr über offener Flamme im lebhaften Sieden erhalten. Hierbei scheint die Substanz eine Veränderung zu erleiden; die ursprünglich rein weisse Farbe verschwindet und geht allmählich in Dunkelgelb- bis Braunfärbung über. Nach 12stündigem Kochen wurde die abfiltrierte Kalilauge auf Chlor geprüft und sie ergab eine intensive Halogenreaktion. Um ganz sicher auch alles Halogen abzuspalten, wurde der auf dem Filter hinterbliebene Rückstand nochmals 12 Stunden unter gleichen Bedingungen mit Kalilauge behandelt. Auch das zweite Filtrat zeigte auf Zusatz von Silbernitrat in saurer Lösung eine starke Halogenreaktion. Der Versuch wurde deshalb nochmals unter gleichen Bedingungen wiederholt und diesmal gelang es mir, die Kalilauge vollständig chlorfrei zu erhalten. Der Körper hatte sich nach diesem wiederholten Kochen mit Lauge stark verändert, seine ursprünglich weisse und nach dem ersten Kochen gelbe Farbe war einem Dunkelbraun gewichen. Die Substanz wurde mit Aether aufgenommen, worin sie leicht löslich ist, gut ausgewaschen, im Scheidetrichter getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Einengen der ätherischen Lösung auf dem Wasserbade hinterblieb eine braune Masse, welche auch nach wiederholten Versuchen weder aus Aether, noch aus einem anderen Lösungsmittel in Kristallen erhalten werden konnte. Sie zeigte den unscharfen Schmelzpunkt von 198°—208°. Die ursprüngliche Substanz hatte offenbar durch die Einwirkung der starken Lauge eine tiefgehende Zersetzung erlitten.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dichlortetraphenylaethan.

Da mir nach dem vorhergehenden Versuche eine Einwirkung von allzukräftig wirkenden Reagenzien auf das Dichlorid nicht ratsam schien, versuchte ich es mit gelinder wirkenden halogenentziehenden Mitteln und ich verwendete zunächst feuchtes Silberoxyd.

2,5 g der reinen Substanz wurden in zirka 30 ccm Benzol gelöst und in einer Schüttelflasche mit 10 g frisch dargestelltem feuchtem Silberoxyd versetzt. Hierauf wurde andauernd zweimal vierundzwanzig Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nun wurde die Benzollösung abfiltriert, und das Silberoxyd mit etwas Benzol nachgewaschen. Nach dem Einengen des Benzols auf dem Wasserbade schieden sich schöne farblose Kristalle ab, die sich durch eine Schmelzpunktmischprobe als unverändertes Dichlorid erkennen liessen. Die ursprüngliche Substanz konnte quantitativ wieder zurückgewonnen werden.

Einwirkung von Silberacetat auf Dichlortetraphenylaethan.

2,7 g Dichlorid wurden in trockenem Aether gelöst und mit 10 g fein pulverisiertem Silberacetat versetzt. Das Gemenge wurde hierauf in einer Schüttelflasche während drei Tagen ununterbrochen geschüttelt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde eine kleine Probe der ätherischen Lösung der Flasche entnommen und auf dem Wasserbade bis zur Kristallabschei-

dung eingeengt. Die Kristalle wurden mit Dichlorid verglichen, und eine Mischprobe ergab, dass unverändertes Ausgangsmaterial vorlag.

Nun versuchte ich durch Einwirkung von Silberacetat in der Wärme zu einem befriedigenden Resultat zu gelangen. Zu diesem Zwecke spülte ich den ganzen Inhalt der Schüttelflasche in einen Rundkolben von zirka 200 ccm Inhalt und erhielt das Reaktionsgemisch einen Tag lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade im Sieden. Nun entnahm ich dem Kolben wieder eine Probe der ätherischen Lösung und konnte nach dem Eindampfen und Auskristallisieren wieder unverändertes Dichlorid nachweisen.

Ich versuchte nun durch Einwirkung von höherer Temperatur zum Ziel zu gelangen und verwendete statt des niedrig siedenden Aethers Toluol (112°—120°) als Lösungsmittel. Nachdem ich den Aether vollständig abdestilliert hatte, setzte ich ungefähr das gleiche Volumen Toluol zu und erhitzte über freier Flamme. Schon nach dem ersten Aufkochen zeigte sich ein deutlicher Farbenumschlag der Lösung in grünlich-gelb, das Silberacetat färbte sich dunkel. Bei längerem Kochen, nach ungefähr drei Stunden, zeigte der ganze Kolbeninhalt eine gleichmässige schwarzbraune Färbung. Nun unterbrach ich den Versuch, filtrierte vom Silberacetat ab und dampfte die Lösung auf dem Sandbade ein. Der Rückstand bestand aus einer sirupösen, harzigen Masse, welche mit Petroläther (30°—50°) angerührt, längere Zeit stehen gelassen wurde. Es trat jedoch keine Kristallbildung ein. Ich filtrierte nun vom Petroläther ab, rührte das Reaktionsprodukt nochmals mit Petroläther an und liess wieder längere Zeit stehen. Nach abermaligem Abfiltrieren wurden die beiden petrolätherischen Auszüge eingeengt, hinterliessen jedoch beim Verdunsten nur geringe Spuren eines harzigen, gelben Produktes, welches nicht weiter untersucht wurde. Der nach zweimaliger Extraktion mit Petroläther hinterbleibende Rückstand war ebenfalls harzig und konnte auch aus Aether, worin er leicht löslich war, nicht zur Kri-

stallisation gebracht werden. Das Produkt wurde nicht weiter untersucht.

Destillation des Dichlortetraphenylaethans im Vacuum.

Schon bei der Feststellung des Schmelzpunktes des Dichlorides beobachtete ich eine starke Gasabspaltung beim Schmelzen des Körpers; das abgespaltene Gas erwies sich als Salzsäure. Nebenbei erleidet der Körper eine weitgehende Zersetzung.

4 g des Dichlortetraphenylaethans wurden in einem Fraktionierkolben bei 20 mm Druck der Destillation im Vacuum unterworfen. Die Substanz schmilzt und gelangt zum Sieden unter starker Abspaltung von Salzsäure. Der grösste Teil der gelblichgrünen Flüssigkeit, welche bei 20 mm Druck und 260° überdestillierte, erstarrte schon im Ansatzrohr des Kolbens zu einer gelblichweissen, kristallinischen Masse. Erhitzt man den Kolbenrückstand stärker, so tritt unter Bildung von braunen Dämpfen eine vollständige Verkohlung des Rückstandes ein. Die im Kühler erstarrte Masse wurde in einen Kolben mit Rückflusskühler gebracht und mit Petroläther wiederholt ausgekocht, worin sie so gut wie unlöslich ist. Ebensowenig löslich ist der Körper in Aether, er konnte jedoch aus Benzol in kleinen weissen Nadeln nach wiederholtem Umkristallisieren rein erhalten werden vom scharfen Schmelzpunkt von 222° (corr. 227°). Die Substanz wurde durch eine Mischprobe mit reinem Tetraphenylaethylen identifiziert. Der im Kolben zurückgebliebene verkohlte Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht und abfiltriert. Der Rückstand auf dem Filter erwies sich als stark kohlehaltig, das Filtrat ergab nach dem Eindampfen und Auskristallisieren ebenfalls Tetraphenylaethylen.

Einwirkung von metallischem Silber auf Dichlortetraphenylaethan.

2 g Dichlorid wurden in zirka 50 ccm Benzol gelöst und mit 6 g fein pulverisiertem molekularem Silber auf die

Schüttelmaschine gebracht und während 36 Stunden geschüttelt. Hierauf wurde vom Silber abfiltriert, der Rückstand auf dem Filter nochmals mit wenig Benzol ausgekocht und mit dem ersten Filtrat vereinigt.

Die Benzollösung wurde eingeengt und schied beim Erkalten kleine weisse Nadeln ab, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 222° (corr. 227°) zeigten und sich durch eine Mischprobe mit Tetraphenylaethylen identifizieren liessen.

0,2019 g Subst. 0,6956 g CO_2 0,1148 g H_2O

$C_{26}H_{20}$	Ber.	C 93,97	H 6,02
	Gef.	93,96	6,31

Molekulargewichtsbestimmung
(nach der kryoskopischen Methode).

angewandte Substanz	0,0990	0,1992
Lösungsmittel	19,05	19,05
Gefrierpunktserniedrigung	0,089°	0,175°
Konstante für Benzol	5000	—
Molekulargewicht gef,	293	298
für $C_{26}H_{20}$ ber.	332	

Einwirkung von Magnesium auf Benzophenonchlorid in ätherischer Lösung.

Die halogenentziehende Wirkung von molekularem Silber auf Benzophenonchlorid und das Dichlorid führten mich auf den Gedanken, auch durch andere Metalle die gleiche Reaktion zu erhalten, und ich versuchte durch Einwirkung der genau berechneten Menge trockenen Magnesiumpulvers auf Benzophenonchlorid ebenfalls zum Dichlortetraphenylaethan zu gelangen.

30 g Benzophenonchlorid wurden mit 1,55 g Magnesiumpulver und 100 ccm absolutem Aether während drei Tagen auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Magnesiums und Eindampfen der ätherischen Lösung erwies sich der Rückstand jedoch als unverändertes Benzophenonchlorid.

Einwirkung von Eisessig auf Dichlortetraphenylaethan.

Recht eigenartig verhält sich das Dichlorid gegenüber der Einwirkung von Eisessig. Gelingt es mit Wasser in der Hitze leicht, beide Chloratome unter Abspaltung von 2 Molekülen Salzsäure durch Sauerstoff zu ersetzen, so zeigt das Dichlorid Eisessig gegenüber ein total verschiedenes Verhalten. Es findet Abspaltung nur eines Salzsäuremoleküles statt unter Bildung des Monochlorides $C_{26}H_{19}Cl$.

Derselbe Körper entsteht auch beim Erwärmen des Dichlorides mit Phenol.

Darstellung des Monochlorides.

$C_{26}H_{19}Cl$.

6,5 g Dichlorid wurden fein pulverisiert und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 50 ccm Eisessig übergossen. Erst als das Gemenge über freier Flamme erhitzt wurde, löste sich der Körper vollständig im siedenden Eisessig auf unter gleichzeitiger Salzsäureabspaltung. Nachdem das Reaktionsgemisch während 48 Stunden andauernd im Sieden erhalten worden war, liess man es langsam erkalten, wobei sich, wenn ein nicht allzu grosser Ueberschuss an Lösungsmittel angewendet wurde, eine farblose Kristallmasse abschied. Diese wurde durch eine Nutsche abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton gepresst. Aus dem essigsauren Filtrat liess sich das Reaktionsprodukt mit Wasser oder besser mit Ammoniak fast quantitativ ausfällen. Der Niederschlag wurde ebenfalls durch die Nutsche filtriert und auf Ton gebracht. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5,8 g.

Beide Abscheidungen wurden nun vereinigt und aus Aether umkristallisiert. Hierauf wurde wiederholt aus Alkohol fraktioniert kristallisiert. Von den sechs auskristallisierten Fraktionen scheinen die letzten fünf, sowohl ihren Löslichkeitsverhältnissen nach als auch ihrer Schmelzpunkte wegen, einheitlich zu sein. Diese fünf Fraktionen wurden nun noch

dreimal aus Alkohol umkristallisiert, wobei noch Spuren eines schwerer löslichen Körpers abgeschieden werden konnten. Ein Vergleich dieses schwerst löslichen Produktes mit den aus Alkohol abgeschiedenen zwei ersten Fraktionen zeigte den gleichen Schmelzpunkt von 178° (corr. 182°) und eine Mischprobe zeigte ihre Identität. Nach einer Prüfung auf Chlor, die die vollständige Abwesenheit von Halogen ergab, konnte die Substanz ebenfalls durch eine Mischprobe mit β-Benzpinakolin identifiziert werden. Die Ausbeute an diesem Produkte betrug 0,26 g.

Der in Alkohol leichter lösliche Teil des Reaktionsproduktes wurde nochmals aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert, aus welchem sich die Substanz in feinen, seidenglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 183° (corr. 187°) abschied.

0,1204 g Subst.		0,3771 g CO_2		0,0669 g	H_2O
0,0525 g Subst.		0,0188 g	Ag Cl		
0,0497 g	„	0,0180 g	„		
$C_{26}H_{19}Cl$	Ber. C 85,13	H 5,19	Cl 9,68		
	Gef. „ 85,41	„ 6,15	„ 8,85, 8,96.		

Eigenschaften. Der Schmelzpunkt des Monochlorides liegt im Unterschied zum Dichlorid etwas höher. Die Substanz schmilzt bei 183° (corr. 187°) und zeigt im Gegensatz zum Dichlortetraphenylaethan beim Schmelzen keine Gasabspaltung.

Löslichkeit. Das Monochlorid ist unlöslich in Petroläther und Ligroin, schwer löslich in kaltem, mässig löslich in heissem Alkohol. In Aether ist die Substanz in der Kälte schwer löslich, in warmem Aether, Benzol und Chloroform hingegen leicht in Lösung zu bringen.

Das Monochlorid ist, wie die Analysen zeigen, nur schwer vollständig rein zu erhalten, da es mit dem, wenn auch nur in geringen Mengen nebenbei auftretenden β-Benzpinakolin ähnliche Löslichkeitseigenschaften zeigt. β-Benzpinakolin ist in Alkohol etwas schwerer löslich wie das Monochlorid.

Ebensowenig lässt sich das bei dieser Reaktion entstehende β-Benzpinakolin vollständig chlorfrei erhalten, wie die folgenden Analysen zeigen.

0,1300 g Subst. 0,4255 g CO_2 0,0720 g H_2O
0,1172 g Subst. 0,0060 g Ag Cl
$C_{26}H_{20}O$ Ber. C 89,66 H 5,74 Cl 0
Gef. C 89,24 H 6,16 Cl 1,26.

Versuch zur Halogenabspaltung im Monochlorid.

Da die Halogenabspaltung beim Dichlortetraphenylaethan beim Kochen mit Wasser in so überaus glatter Form vor sich ging, lag es nahe, denselben Versuch unter gleichen Bedingungen auch mit dem Monochlorid anzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden 0,2 g Monochlorid in einem Rundkolben am Steigrohr während 10 Stunden über freier Flamme im Sieden erhalten. Nach Beendigung des Versuches wurde der Rückstand abfiltriert und auf Ton gepresst. Das Filtrat wurde auf Halogen untersucht. Dasselbe blieb jedoch auf Zusatz von saurer Silbernitratlösung vollständig klar. Eine Schmelzpunktsbestimmung der einmal aus Alkohol umkristallisierten Substanz zeigte unverändertes Monochlorid. Schmelzpunkt 183° (corr. 187°) an.

Darstellung von Diphenylphenanthren durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Monochlorid.

Dieser Versuch musste als Beweis für die Annahme dienen, dass auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Dichlortetraphenylaethan dieses Monochlorid auftritt, indem ebenfalls 9,10-Diphenylphenanthren gebildet wird.

0,5 g pulverisiertes Monochlorid wurden in 25 ccm Benzol gelöst und in die unter Rückfluss kochende Lösung wurden portionenweise 0,4 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid eingetragen. Die Reaktion verlief unter starker Salz-

säureabspaltung und intensiver Rotfärbung des Kolbeninhaltes. Die Aufarbeitung wurde analog den bei Diphenylphenanthren weiter unten angeführten Versuchen durchgeführt. Die Ausbeute betrug nach wiederholtem Umkristallisieren aus Aether 0,3 g vom Schmelzpunkt 230°. Trotzdem die ätherische Lösung mit Tierkohle gekocht wurde, behielt die ausgeschiedene Substanz eine schwach gelbe Farbe. Eine Mischprobe mit Diphenylphenanthren vom Schmelzpunkt 234° machte die Identität beider Substanzen höchst wahrscheinlich. Erst durch Sublimation erhielt man geringe Mengen ganz reiner Substanz, welche sich nun mit aller Sicherheit mit 9,10-Diphenylphenanthren identifizieren liess, womit der Beweis für die oben ausgesprochene Annahme erbracht wurde.

Drittes Kapitel.

Versuche zur erschöpfenden Phenylierung des Dichlortetraphenylaethans.

Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf Dichlortetraphenylaethan.

20 g Jodbenzol, über Chlorcalcium getrocknet, werden in 100 ccm absolutem Aether gelöst und mit 8 g getrocknetem Magnesiumpulver portionenweise versetzt, so dass der Aether fortwährend im Sieden erhalten bleibt. Nachdem im Laufe von einer Stunde alles Magnesium in die Lösung eingetragen worden war, wurde zur Beendigung der Reaktion noch während 1½ Stunden erwärmt. Nun wurde die noch warme Lösung von dem noch vorhandenen überschüssigen Magnesium in einen trockenen Kolben hineinfiltriert und nochmals zum Sieden erhitzt. In diese Lösung wurde sukzessive fein pulverisiertes Dichlorid eingetragen, welches vollständig in Lösung ging. Sowohl unmittelbar beim Eintragen der Substanz als auch während des siebenstündigen

Erwärmens konnte weder eine Farbenveränderung des Gemisches noch eine Abscheidung eines festen Körpers beobachtet werden. Das Reaktionsprodukt, eine klare Lösung, wurde dann vorsichtig mit Eis, hierauf mit Salzsäure versetzt, im Scheidetrichter nochmals mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die wässerige Schicht hierauf abgelassen. Nach Auswaschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Trocknen derselben mit Chlorcalcium wurde dieselbe auf dem Wasserbade eingeengt. Nach längerem Stehen fand eine reichliche Kristallabscheidung statt, welche zur Trennung vom vorhandenen Biphenyl mehrmals mit niedrig siedendem Petroläther extrahiert wurde. Der unlösliche Rückstand wurde zuerst aus Aether, dann aus Benzol umkristallisiert. Man erhielt kleine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 222° (corr. 228°). Eine Mischprobe mit Tetraphenylaethylen stellte die Identität beider Körper fest.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Dichlortetraphenylaethan.

Da mir nach Versuchen von *Schmidlin*[1]) die verschiedene Reaktionsfähigkeit von Grignard'schen Lösungen bekannt war, versuchte ich durch Einwirkung der Brommagnesiumverbindung an Stelle von Phenylmagnesiumjodid ein befriedigendes Resultat zu erreichen. Allein in diesem Falle scheinen die metallorganischen Lösungen in genau gleicher Weise zu reagieren.

Eine Lösung von 35 g Brombenzol in 150 ccm Aether wurde portionenweise im Laufe einer Stunde mit 14 g trockenem Magnesiumpulver versetzt. Nach beendigtem Eintragen wurde noch während 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. In die heiss filtrierte Lösung von Phenylmagnesiumbromid wurden 2 g pulverisiertes Dichlorid zugesetzt. Auch bei diesem Versuche konnte weder beim Eintragen der Substanz

[1]) Ber. 43, 1137 (1910).

noch beim längeren Kochen eine Färbung oder Abscheidung wahrgenommen werden. Das Reaktionsgemisch wurde nach sechsstündigem Sieden mit Eis und Salzsäure zersetzt und nach dem Abdampfen des Aethers mit Wasserdampf destilliert zur Entfernung des vorhandenen Biphenyls. Nach etwa drei Stunden war alles Biphenyl übergetrieben und der Rückstand im Kolben wurde mit Aether aufgenommen, im Scheidetrichter getrennt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers, Waschen des Rückstandes mit niedrig siedendem Petroläther und wiederholtem Umkristallisieren der Substanz aus Aether, dann aus Benzol zeigte auch dieser Körper den Schmelzpunkt 222° (corr. 228°) von Tetraphenylaethylen. Auch hier konnte ich durch eine Schmelzpunktmischprobe mit reinem Tetraphenylaethylen die Uebereinstimmung beider Körper konstatieren.

Ein Versuch, durch Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf das Dichlorid in der Kälte zu einem andern Reaktionsprodukt zu gelangen, lieferte ebenfalls Tetraphenylaethylen.

Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Dichlortetraphenylaethan.

50 g Aethylbromid wurden unter Zusatz von etwas Jod mit 150 ccm trockenem Aether und 25 g Magnesium in Reaktion gebracht und nach Beendigung derselben noch weitere 1½ Stunden im Sieden erhalten. Dann filtrierte ich die Lösung ab und erhitzte sie wieder zum Sieden unter Zusatz von 17 g Dichlorid. Auch hier waren keine äusseren Kennzeichen zu beobachten, hingegen schied sich zum Unterschied von den vorhergehenden Versuchen nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ein kristallinisches, farbloses Pulver ab. Dieses wurde direkt abfiltriert, auf Ton gepresst und mit Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug an rohem Material 6 g. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol zeigte der Körper den Schmelzpunkt von 222° (228°) und konnte leicht durch eine Mischprobe mit Tetra-

phenyläthylen identifiziert werden. Das ätherische Filtrat wurde wie in früheren Versuchen mit Eis und Salzsäure zersetzt und lieferte nach wiederholtem Auswaschen mit Petroläther weitere 2 g Tetraphenylaethylen. Der im Petroläther enthaltene sirupöse Rückstand konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf p-Benzoyltriphenylmethan.

12 g Jodbenzol wurden mit 5 g Magnesiumpulver und 200 ccm absolutem Aether während einer Stunde in kräftigem Sieden erhalten. Hierauf wurde vom Magnesium heiss abfiltriert und das Filtrat in eine siedende Lösung von 6 g p-Benzoyltriphenylmethan in Benzol langsam eingetropft. Es fand kein Aufsieden statt. Nachdem das Reaktionsgemisch noch weitere zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt worden war, wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt. Die Benzollösung wurde dann nach dem Auswaschen, Trocknen und Filtrieren eingeengt, wobei sich schöne kleine Kristalle vom Schmelzpunkte 160° abschieden. Diese wurden nach wiederholtem Umkristallisieren durch eine Schmelzpunktmischprobe mit p-Benzoiltriphenylmethan identifiziert.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf p-Benzoyltriphenylmethan.

Dá die Jodmagnesiumverbindung zu dieser Reaktion unfähig schien, wurde derselbe Versuch mit Phenylmagnesiumbromid wiederholt.

6 g Brombenzol und 2,5 g Magnesiumpulver wurden unter Zusatz von etwas Jod mit 150 ccm trockenem Aether eine Stunde lang auf dem Wasserbade gekocht. Die ätherische Lösung wurde vom Magnesium abfiltriert und mit einer Lösung von 3 g p-Benzoyltriphenylmethan in Benzol versetzt. Nach zweistündigem Kochen wurde zuerst mit Wasser, dann mit Salzsäure zersetzt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Einengen schied die Benzollösung einen fein

kristallinischen Niederschlag ab, der, aus warmem Aether umkristallisiert, den Schmelzpunkt 135° zeigte. Die Substanz erwies sich als p-Benzhydryltriphenylcarbinol, das von *Tschitschibabin*[1]) beschrieben wurde, als diese Versuche bereits begonnen waren.

Einwirkung von Chlorbenzol auf Magnesium.

So allgemein auch die Reaktionsfähigkeit von Jod- und Brombenzol auf Magnesium bekannt ist, so scheint das Verhalten der dritten Halogenverbindung gegen Magnesium nicht untersucht worden zu sein. Dies veranlasste mich, einen Versuch mit 5 g Chlorbenzol, 2 g Magnesiumpulver und Aether unter Zusatz von Jod anzusetzen. Es gelang mir jedoch auch nach lang andauerndem Kochen nicht, die Substanzen in Reaktion zu bringen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dichlortetraphenylaethan.

a) In ätherischer Lösung.

Ich löste 2,3 g Dichlorid in 50 ccm trockenem Aether, setzte dazu 8,5 g Phenylhydrazin und erhielt das Reaktionsgemisch während 21 Stunden in lebhaftem Sieden auf dem Wasserbade. Nach Verlauf dieser Zeit konnte eine Trübung und Abscheidung in der ätherischen Lösung nicht beobachtet werden. Nun brachte ich den gesamten Kolbeninhalt in einen geräumigen Scheidetrichter, schüttelte zuerst mit Wasser durch, liess dieses ab und setzte verdünnte Essigsäure zu, bis zur deutlich sauren Reaktion. Ich schüttelte die ätherische Lösung zweimal mit verdünnter Essigsäure aus, liess diese ab und wusch mit Wasser nach. Eine Probe der essigsauren Lösung wurde eingedampft und der Rückstand gab nach dem Oxydieren mit konzentrierter Salpetersäure, nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtrieren keine Fällung mit Silbernitrat.

[1]) Ber. 41, 2424 (1908).

Die ätherische Lösung, welcher noch immer ein starker Geruch von Phenylhydrazin anhaftete, wurde auf dem Wasserbade eingeengt und die sich abscheidenden Kristalle wurden aus Aether umkristallisiert. Der Schmelzpunkt, sowie eine Mischprobe zeigten, dass das Ausgangsmaterial unverändert geblieben war.

b) Ohne Lösungsmittel.

Ich verwendete zu diesem Versuche auf 1 Molekül Chlorid 2,2 Moleküle Phenylhydrazin.

3 g Chlorid wurden mit 1,77 g Phenylhydrazin in einem Rundkolben gründlich durcheinander gearbeitet und hierauf eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt bald eine intensive Gelbfärbung ein unter starkem Aufschäumen und Abspalten von Stickstoff. Nach Ablauf einer Stunde wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser angerührt, mit verdünnter Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, filtriert und mit Wasser nachgewaschen.

Eine Probe der essigsauren Lösung wurde durch Zusatz von Natronlauge alkalisch gemacht und auf das Vorhandensein eines basischen Reaktionsproduktes geprüft; ein solches konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Der auf dem Filter hinterbliebene Rückstand stellte ein gelbes Rohprodukt von 3,5 g Gewicht dar, welches in sehr geringem Betrage in Salzsäure mit gelber Farbe löslich war und sich mit Ammoniak wieder ausfällen liess. Der gesamte Rückstand wurde nun am Rückflusskühler, nach vorhergegangenem Trocknen auf Ton, mit Aether längere Zeit und wiederholt ausgekocht. Der grösste Teil blieb aber ungelöst. Die Lösung wurde vom ungelöst gebliebenen Produkt abfiltriert und auf dem Wasserbade eingeengt. Es hinterblieb ein schlecht kristallisierender hellgelb gefärbter Rückstand, (ca. 0,2 g), der den unscharfen Schmelzpunkt 210—220° zeigte und in Salzsäure unlöslich war. Eine Prüfung auf Stickstoff und Chlor ergab die vollständige Abwesenheit beider Elemente.

Der in Aether unlösliche Rückstand wurde nun in heissem Benzol gelöst und nach wiederholtem Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 222° (corr. 228°) erhalten. Die Substanz erwies sich auch in diesem Falle als Tetraphenylaethylen, irgendwelche Stickstoffverbindung war nicht entstanden.

Ich versuchte nun durch Einwirkung eines bedeutenden Ueberschusses an Phenylhydrazin die Bildung eines stickstoffhaltigen Reaktionsproduktes zu erreichen, und verwendete zu diesem Versuche auf 1 Molekül Dichlorid 4,5 Moleküle Phenylhydrazin.

0,9 g Dichlorid wurden unter gleichen Bedingungen wie im vorhergehenden Versuche mit 1,4 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade in Reaktion gebracht und während zwei Stunden erwärmt. Wie beim ersten Versuch entstand auch hier bald eine intensive Gelbfärbung unter Abspaltung von Stickstoff. Nach Ablauf zweier Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit Aether direkt ausgekocht und vom ungelöst gebliebenen Rückstande abfiltriert. Diese Trennung wurde dreimal vorgenommen. Das ätherische Filtrat wurde eingeengt und nach dem vollständigen Verdunsten des Aethers hinterblieb unverändertes Phenylhydrazin.

Der feste Rückstand auf dem Filter wurde mit Wasser und mit Aether gewaschen und auf Ton gepresst; er wog trocken 0,7 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhielt ich auch hier reines Tetraphenylaethylen.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dichlortetraphenylaethan.

9,10-Diphenylphenanthren $C_6H_4 \cdot \underset{\cdot\cdot}{C} \cdot C_6H_5$ / $C_6H_4 \cdot \underset{\cdot\cdot}{C} \cdot C_6H_5$

In 100 ccm absolut trockenem siedendem Benzol werden 5 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid eingetragen und die Lösung in lebhaftem Sieden erhalten. Zu dieser setzt man portionenweise im Laufe von einer halben Stunde 7 g pul-

verisiertes Dichlortetraphenylaethan hinzu. Schon beim Eintragen der ersten Portion ist unter starker Salzsäureabspaltung eine lebhafte Reaktion zu beobachten, die Flüssigkeit siedet stark auf und nimmt vorübergehend eine intensiv rote Färbung an. Auf erneuten Zusatz des Dichlorides tritt die Rotfärbung wieder auf, um nicht mehr zu verschwinden. Nachdem alles Chlorid nach und nach eingetragen worden war, wurde das Reaktionsgemisch noch eine weitere halbe Stunde auf dem Wasserbade im lebhaften Sieden erhalten, bis die Salzsäureabspaltung beendigt war. Hierauf wurde der Kolbeninhalt in einem geräumigen Scheidetrichter zuerst vorsichtig mit Eis, dann mit Wasser zersetzt, mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei die ursprüngliche braunrote Färbung des Reaktionsgemisches verschwand und hellgelb wurde, und nun wiederholt mit Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht mehr sauer reagierte. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abfiltrieren von diesem wurde das Benzol vollständig eingedampft, wobei eine durch braune, harzige Beimengungen verunreinigte Kristallmasse von 4 g Gewicht zurückblieb. Diese wurde mit leicht siedendem Petroläther ausgekocht, in welchem das harzige Produkt leicht in Lösung ging. Das hinterbleibende weisse Kristallpulver wurde auf Ton gepresst und mit Aether wiederholt gewaschen. In Benzol oder warmen Aether gelöst, kristallisierte der Körper nach dem Einengen in weissen kleinen Nädelchen vom Schmelzpunkte 234° (corr. 240°). Die Ausbeute an analysenreinem Produkt war 3,5 g. Sehr gut liess sich die Substanz auch durch Sublimation reinigen, wobei sie sich in langen, spitzigen Nadeln abschied.

0,1306 g Subst. 0,4540 g CO_2 0,0670 g H_2O

$C_{26}H_{18}$ Ber. C 94,55 H 5,45

Gef. C 94,80 H 5,69

Die Reaktion erfolgte also ohne Beteiligung des zugesetzten Benzols, es war eine blosse intramolekulare Salzsäureabspaltung. Um einen sichern Beweis für diese Annahme zu liefern, wiederholte ich den Versuch unter genau den gleichen

Bedingungen, verwendete aber diesmal statt Benzol Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel. Wie der nachfolgende Versuch zeigt, bestätigte sich auch die Annahme und es gelang mir, auch aus der Schwefelkohlenstofflösung denselben Kohlenwasserstoff in nahezu quantitativer Ausbeute zu isolieren.

3 g Dichlortetraphenylaethan werden in eine siedende Mischung von 2 g Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff portionenweise eingetragen. Auch hier konnte ich starke Salzsäurebildung, sowie dieselbe intensive rote Färbung des Reaktionsproduktes beobachten. Nachdem die Lösung noch eine weitere halbe Stunde erwärmt worden war, wurde analog wie beim früheren Versuche mit Eis und Wasser, dann mit Salzsäure zersetzt und nach Waschen und Trocknen mit Chlorcalcium eingedampft. Die Ausarbeitung gestaltete sich analog wie beim ersten Versuche und eine Schmelzpunktmischprobe beider Reaktionsprodukte zeigte deren Identität. Ausbeute 0,6 g.

Nachdem es mir nun gelungen war, sowohl mit Benzol als auch bei Ausschluss desselben, denselben Kohlenwasserstoff zu erhalten, war es mir noch daran gelegen, diesen mit dem von *Werner* und *Grob*[1]) aus Phenanthrenchinon dargestellten Diphenylphenanthren zu identifizieren.

9,10-Diphenylphenanthren aus Phenanthrenchinon.

Ich stellte zu diesem Zwecke nach den Angaben von *Werner* und *Grob* Diphenylphenanthren dar und benutzte als Ausgangsmaterial Phenanthrenchinon. Da die Ausbeute etwas gering ausfiel, versuchte ich dieselbe durch längere Reaktionsdauer zu verbessern.

Statt Phenanthrenchinon mit Phenylmagnesiumbromid nur zwei Stunden zu erhitzen, kochte ich die ätherische Lösung während 10 Stunden.

Die Ausbeute an 9,10-Dioxy-9,10-diphenyldihydrophenanthren blieb jedoch dessenungeachtet sehr gering, ich erhielt

[1]) Ber. 37, 2887 (1904).

0,6 g aus 10 g Phenanthrenchinon. Daneben war ein in Aether unlösliches, dunkelgefärbtes Nebenprodukt entstanden, das nach dem Behandeln mit heissem Ligroin und Aether aus Benzol umkristallisiert wurde. Die dunkelbraun gefärbten Kristalle schmolzen bei 187° und erwiesen sich als Phenanthrenchinhydron. Ausbeute 4 g.

Durch Reduktion der erhaltenen 0,6 g 9,10-Diphenyldihydrophenanthren mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor im Rohr konnte ich zirka 0,4 g des schon nahezu reinen Diphenylphenanthrens erhalten, welches, aus Aether wiederholt umkristallisiert, den Schmelzpunkt 234° (corr. 238°) zeigte und durch eine Schmelzpunktmischprobe mit dem von mir aus Dichlortetraphenylaethan dargestellten Körper identisch befunden wurde. Auch dieses Diphenylphenanthren konnte durch Sublimation in schönen, seidenglänzenden Nadeln erhalten werden.

Einwirkung von Phenol auf Dichlortetraphenylaethan.

Da nach früheren Versuchen eine Substitution der beiden Halogenatome durch eine oder zwei Phenylgruppen mit Hülfe der *Grignard*schen Reaktion nicht möglich ist, wurde nun im Folgenden versucht, durch direkte Einwirkung von Phenol auf das Dichlorid zu einem Austausch des Halogens gegen Phenylradikale zu gelangen.

Zur Einwirkung gelangten 3 Moleküle Phenol auf 1 Molekül Dichlorid.

1,7 g Phenol wurden mit 1 g fein pulverisiertem Dichlorid in einem Rundkolben innig gemischt und hierauf mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Wasserbade eine Stunde lang erhitzt. In der Kälte konnte keine Reaktion beobachtet werden, hingegen trat beim Erwärmen sofort starke Salzsäureabspaltung ein unter gleichzeitigem Schmelzen des Reaktionsgemisches. Hierbei färbte sich das Produkt dunkelgelb bis orange. Nach Verlauf einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch mit zirka 50 ccm Eisessig versetzt und während 7 Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Eine weitere Aenderung

im Reaktionsverlauf wurde nicht beobachtet. Der Kolbeninhalt wurde jetzt wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen, bis kein Phenolgeruch mehr wahrnehmbar war, und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Die Benzollösung wurde filtriert, getrocknet und eingeengt. Beim Einengen schied sich eine farblose Substanz aus. Dieselbe wurde wiederholt umkristallisiert, zuerst aus Aether, dann aus Benzol und hierauf nochmals aus Aether. Sie zeigte den Schmelzpunkt 183° (corr. 187°). Die Ausbeute betrug 0,9 g.

Der Körper erwies sich als stark chlorhaltig; ein Phenolhydroxyl schien er nicht zu enthalten, denn er war in Natronlauge unlöslich. Durch eine Mischprobe mit Monochlorid konnte er mit letzterem identifiziert werden.

Da mir von vorhergehenden Versuchen die salzsäureabspaltende Wirkung des Eisessigs auf das Chlorid bekannt war, wurde noch ein zweiter Versuch angesetzt unter Ausschluss von Eisessig, dagegen unter Verwendung eines grossen Ueberschusses an Phenol.

50 g reines Phenol und 15 g Dichlorid wurden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr auf dem Wasserbade zum Schmelzen erwärmt und während zwölf Stunden im Wasserbade erhitzt. Sobald das Phenol zum Schmelzen gelangt, erfolgt starke Salzsäureabspaltung. Der Verlauf der Reaktion gestaltete sich analog dem ersten Versuche, die geschmolzene Masse zeigte zuletzt eine gelborange Färbung. Nun wurde das noch flüssige Reaktionsprodukt in kaltes Wasser eingegossen, wobei das Phenol zum grössten Teil in Lösung ging und ein gelblicher Körper sich abschied. Dieser wurde abfiltriert, wiederholt gewaschen bis zur vollständigen Entfernung des noch anhaftenden Phenols und mit Aether aufgenommen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aether stieg der Schmelzpunkt auf 183° (corr. 187°). Ausbeute 13 g. Die Substanz war stark chlorhaltig. Eine Schmelzpunktmischprobe ergab Identität mit dem Monochlorid.

Das Phenol hatte also in diesem Falle lediglich Salzsäure abgespalten.

Kondensationsversuche mit Dichlortetraphenylaethan und Anilin.

Es wurde auch noch versucht, mittels Anilin Phenylreste in das Dichlortetraphenylaethan einzuführen.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Dichlortetraphenylaethan.

4 g Dichlorid wurden in heissem Eisessig gelöst und in die siedende Lösung 6 g fein pulverisiertes Anilinchlorhydrat zugesetzt. Unter starker Salzsäureabspaltung ging letzteres alsbald in Lösung. Während der Dauer von sechs Stunden wurde das Reaktionsgemisch am Rückflusskühler im Sieden erhalten, wobei eine Abscheidung nicht beobachtet werden konnte. Nach dem Abkühlen hatte sich eine reichliche Menge eines farblosen Körpers abgeschieden. Derselbe wurde abfiltriert, gewaschen und dann aus heissem Alkohol umkristallisiert. Die stickstoffreie Substanz erwies sich als identisch mit dem Monochlorid.

Das essigsaure Filtrat wurde mit Wasser stark verdünnt, wobei ein weisser, käsiger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, auf Ton gepresst und aus Aether, dann aus Alkohol umkristallisiert.

Auch dieser Körper erwies sich als mit dem Monochlorid identisch.

Einwirkung von Anilin auf Dichlortetraphenylaethan.

In einem Rundkolben wurden acht Gramm fein pulverisiertes Dichlorid mit 100 g reinem Anilin auf dem Wasserbade während 48 Stunden erwärmt. Es trat vollkommene Lösung ein; der Kolbeninhalt färbte sich tiefbraun. Derselbe wurde in verdünnter Salzsäure (zirka 300 ccm Salzsäure auf 1 Liter Wasser) eingerührt, wobei sich ein gelblichbraunes

Produkt abschied. Dieses wurde abfiltriert und gewaschen. Es wog trocken 7 g.

Die Substanz wurde zunächst nun mit niedrig siedendem Petroläther angerührt und hierauf mit Petroläther am Rückflusskühler wiederholt ausgekocht. Der grösste Teil der Substanz blieb dabei ungelöst. Es gelang nicht, aus der Petrolätherlösung eine kristallisierbare Substanz zu gewinnen. Die beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende harzige Masse wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Der nach dem Auskochen mit Petroläther hinterbliebene grünlich-gelbe Rückstand wurde getrocknet und in Aether gelöst. Erst nach sehr häufigem, verlustreichem Umkristallisieren gelang es, einen in feinen, grünlichen Nädelchen kristallisierenden Körper zu erhalten, der den konstanten Schmelzpunkt von 145° aufwies. Eine Prüfung auf Stickstoff und Chlor zeigte jedoch, dass ein reiner Kohlenwasserstoff vorlag.

Löslichkeit. Der Körper ist in niedrig siedendem Petroläther weder in der Kälte, noch in der Hitze löslich. Auch in kaltem Ligroin, Aether und Alkohol ist die Substanz fast unlöslich, sie löst sich dagegen in diesen heissen Lösungsmitteln. Chloroform und Benzol lösen den Körper sehr leicht.

Die Analysen zweier verschiedener Produkte hatten folgendes Ergebnis:

I. 0,1124 g Subst. 0,3725 CO_2 0,0613 H_2O
II. 0,1195 g „ 0,4017 CO_2 0,0781 H_2O

Gef. I. C 93,93 % H 6,81 %
II. C 91,68 % H 7,26 %.

Anhang:

Einwirkung von Kohlensäure auf Monobromanthracen.

Monobromanthracen wurde nach der Methode von *Perkin* durch Erwärmen von Dibromanthracen dargestellt, wobei die Halogenverbindung die Hälfte ihres Broms als

Bromwasserstoff verliert und ein bei 100° schmelzender, in langen, gelben Nadeln kristallisierender Körper resultiert, welcher zum Unterschied von Dibromanthracen leicht in Alkohol und Aether löslich ist.

8 g Anthracenmonobromid wurden in trockenem Aether gelöst und unter Zusatz von 1 g Jod und 8 g Magnesium am Rückflusskühler 3 Stunden lang gekocht. Nach dem Filtrieren wurde in die zum Sieden erwärmte ätherische Lösung drei Stunden lang ein trockener Kohlensäurestrom eingeleitet. Hernach wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser und Salzsäure zersetzt, wobei auf Zusatz von Säure ein brauner, harziger Niederschlag ausfiel, welcher in konzentrierter Säure jedoch wieder in Lösung ging. Nach Auswaschen und gutem Ausschütteln der Lösung mit Benzol wurde dieses abgedampft, wobei ein Körper vom Schmelzpunkte 200°) abschied. Doch konnte derselbe auch nach wiederholtem Behandeln mit Ligroin, Aether und Benzol nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Ich stellte die Alkalilöslichkeit des Körpers fest und dessen Fällbarkeit mit Säuren. Er bestand vermutlich aus Anthracencarbonsäure, die in ganz geringer Menge entstanden war.